

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157644

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08L 1/08

C08L 1/08

C08L 1/08

C08K 3/22

C08K 5/00

C08L 67/02

D01F 2/28

(21)Application number : 06-330022

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
TEIKA CORP

(22)Date of filing : 05.12.1994

(72)Inventor : ITO MASANORI
MIYAZAWA AKIRA
AOE TERUO
IKEMOTO OSAMU

(54) CELLULOSE ESTER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a degradable cellulose ester composition high in both photodegradability and moldability, and useful for obtaining various molded products.

CONSTITUTION: This composition comprises a cellulose ester such as cellulose acetate and anatase-type titanium dioxide $\geq 30\text{m}^2/\text{g}$ in specific surface area (1), $0.001\text{--}0.05\mu\text{m}$ in primary particle diameter (2), or $30\text{m}^2/\text{g}$ in specific surface area and $0.001\text{--}0.05\mu\text{m}$ in primary particle diameter (3). For higher photodegradability and dispersibility, the titanium dioxide may be surface-treated with a phosphorus compound such as a phosphate, a polyhydric alcohol or an amino acid. Use of a low-substitution degree cellulose ester ≤ 2.15 in average substitution degree can raise the biodegradability of this composition. Further, this composition may contain a plasticizer and/or aliphatic polyester and/or biodegradation promoter (e.g. an organic acid or its ester).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3390278

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-014527

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.08.2002

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cellulose ester constituent with which it is a constituent containing cellulose ester, and anatase mold titanium oxide, and said titanium oxide has more than the diameter 0.001 of (2) primary particles - (3) specific surface area of 30m² / [0.07 micrometers or] g, and 0.001-0.07 micrometers of diameters of a primary particle more than (1) specific surface area of 30m² / g.

[Claim 2] The cellulose ester constituent according to claim 1 with which surface treatment of the titanium oxide is carried out by at least one component chosen from phosphorus compounds or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt.

[Claim 3] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 2 with which surface treatment of the titanium oxide is carried out by at least one component of phosphorus compounds or its salt, and a polyhydric alcohol and amino acid or its salt.

[Claim 4] A cellulose ester constituent given in one term of claims 1-3 currently processed by at least one component chosen from the group which titanium oxide becomes from the amino acid which has a hydrophilic radical further in addition to a phosphoric acid or its salt, a glycol and the amino group that constitutes amino acid, and a carboxyl group, or its salt.

[Claim 5] A cellulose ester constituent given in one term of claims 2-4 whose throughput to the titanium oxide 100 weight section is 0.01 - 20 weight section.

[Claim 6] The cellulose ester constituent according to claim 1 with which titanium oxide is supporting transition metals, noble metals, or its compound.

[Claim 7] The cellulose ester constituent with which it is a constituent containing cellulose ester and anatase mold titanium oxide, and surface treatment of said titanium oxide is carried out by at least one component chosen from phosphorus compounds or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt.

[Claim 8] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 7 whenever [average permutation / of cellulose ester / whose] are 1-2.8.

[Claim 9] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 7 whose cellulose ester is cellulose ester with the organic acid of carbon numbers 2-10.

[Claim 10] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 7 whose cellulose ester is cellulose acetate.

[Claim 11] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 7 which contains titanium oxide 0.01 - 20 weight sections to the cellulose ester 100 weight section.

[Claim 12] Furthermore, the cellulose ester constituent containing at least one component chosen from the group which consists of a plasticizer, aliphatic series polyester, and a biodegradation accelerator according to claim 1 or 7.

[Claim 13] It is at least one compound chosen from the group which a plasticizer becomes from the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid ester containing phthalic ester, aliphatic-polycarboxylic-acid ester, the lower-fatty-acid ester of polyhydric alcohol, and phosphoric ester, and aliphatic series polyester is molecular weight 200 to 20x104. Cellulose ester constituent according to claim 12 whose biodegradation accelerator is polyester which it has and is an organic acid or its ester.

[Claim 14] The cellulose ester constituent according to claim 1 or 7 with which it is a constituent containing two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs, and the whole cellulose ester contains 2.15 or less cellulose ester 10% of the weight or more whenever [average permutation].

[Claim 15] As opposed to the cellulose ester 100 weight section with the organic acid of carbon numbers 2-4 it is a constituent containing anatase mold titanium oxide 0.1 - 10 weight sections. While having more than the diameter 0.003 of (2) primary particles - (3) specific surface area of $50\text{m}^2 / [0.05 \text{ micrometers or }] \text{ g}$, and 0.003-0.05 micrometers of diameters of a primary particle more than (1) specific surface area of $50\text{m}^2 / \text{g}$, said titanium oxide The cellulose ester constituent in which surface treatment is carried out by at least one component chosen from phosphorus compounds or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt.

[Claim 16] Cellulose ester is 2.15 or less whenever [average permutation], and is ASTM. Cellulose ester constituent containing the cellulose ester understood by more than 60 % of the weight after four weeks in the test method according to D5209 on the basis of the amount of carbon dioxide gas to generate according to claim 1, 7, or 15.

[Claim 17] The cellulose ester constituent containing the acetic-acid cellulose ester whose equivalent ratio of the alkali metal to 1.0-2.15, and the amount of sulfuric acids that remains, or alkaline earth metal is 0.1-1.1 average degree of polymerization 50-250 and whenever [average permutation] according to claim 1, 7, or 15.

[Claim 18] Mold goods currently formed in one term of claims 1-17 with the cellulose ester constituent of a publication.

[Claim 19] (1) Fiber which consists of mixed fiber of two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs, including the fiber currently formed in one term of claims 1-17 with the cellulose ester constituent of a publication, or the fiber of (2) above (1).

[Claim 20] Whenever [average permutation] is 2.15 or less, and it is ASTM. Fiber according to claim 19 or fiber mold goods containing the fiber of the cellulose ester understood by more than 60 % of the weight after four weeks in the test method according to D5209 on the basis of the amount of carbon dioxide gas to generate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the mold goods using the photodegradable constituent and it containing cellulose ester.

[0002]

[Description of the Prior Art] Cellulose acetate is used for a filter tip and various film mold goods among cellulose ester, and the cellulose acetate butyrate and the cellulose nitrate are used for the coating etc. On the other hand, although cellulose ester has the property decomposed under ultraviolet rays, heat, air, and the conditions of an outdoor exposure, the catabolic rate is very small compared with a cellulose. Therefore, if the mold goods which consist of used cellulose ester are discarded to the outdoors, it will continue at a long period of time, the gestalt of mold goods will be held, and it will become the cause of environmental pollution. When the mold goods especially consumed so much like a filter tip are discarded outdoors, fear of environmental pollution is high. Moreover, collecting all the mold goods discarded by the outdoors needs a huge amount of costs for recovery while it is impossible as a matter of fact. Moreover, since the calorific value accompanying combustion is large when incineration processing of the mold goods is carried out, the life of an incinerator becomes short.

[0003] The photolysis promotion constituent of cellulose acetate is indicated by JP,57-26531,B, JP,57-36291,B, and JP,57-36292,B. Moreover, although adding the anatase mold titanium oxide specific surface area of 20m^2 / more than the crystal size of 50-1500Å and g (for example, 60-400 m^2 / g) to plastics is proposed by it in order to promote a photolysis to JP,51-37138,A, cellulose ester is not indicated as plastics. Furthermore, it is indicated by WO 93/24685 that the constituent containing cellulose ester and anatase mold titanium oxide has photodegradable. However, even if it adds these titanium oxide, there is a limit in raising photodegradable [of cellulose ester].

[0004] Furthermore, when manufacturing the cellulose ester fiber containing titanium oxide to stability, the water dispersion of the titanium oxide of 45% of the weight or more of concentration is added in the solvent solution (for example, acetone solution) of cellulose ester, and spinning of the obtained dope is usually carried out in many cases. While titanium oxide needs to distribute in water on the occasion of preparation of such a dope, it is required that spinning should be possible for a dope to stability. However, while specific surface area becomes large, the interaction between particles becomes large, and distributed stability tends to fall as the diameter of a primary particle of titanium oxide becomes small. It stops moreover, being able to carry out spinning of the dope to stability by condensation of the titanium oxide particle of a under [a dope].

[0005] Moreover, unlike the usual synthetic macromolecule, if cellulose ester remains as it is, a moldability is inferior in it. Therefore, the plasticizer is used for the constituent for shaping containing cellulose ester. For example, the cellulose acetate mold goods using the polyester of the average molecular weight 700-4000 obtained from the glycol and the aliphatic series dibasic acid are indicated by JP,43-16305,B as a polymer plasticizer of cellulose acetate. Said plasticizer is [whenever / acetylation] excellent in compatibility with 52% or more (2.2 or more [Whenever / permutation]) of cellulose acetate.

[0006] Moreover, in JP,61-276836,A, these people proposed about the cellulosic resin constituent containing with an average molecular weight of about 250 to 3000 phthalic-acid system polyester in order to raise plasticity, non-volatile, and non-translatibility. Also in this constituent, 52.2% or more (2.2 or more

[Whenever / permutation] of cellulose ester is used whenever [acetylation].

[0007] Furthermore, in JP.61-36015,B, these people proposed the constituent for shaping containing a plasticizer 10 - 25 weight sections 50 to 57% (whenever [permutation] 2.1-2.5) to the cellulose acetate 100 weight section of polymerization degree 50-120 whenever [acetylation] in order to improve the heat-resistant deformans and cutting ability in mold goods.

[0008] Moreover, the mixture which contains cyclic-ester polymers, such as epsilon-caprolactone as a modifier, and thermoplastics, such as cellulose ester, in a U.S. Pat. No. 3781381 specification is indicated. The cellulose acetate of 2.5 is indicated whenever [permutation] as said cellulose ester by this precedence reference (example 14 reference).

[0009] Furthermore, the constituent for thermoplastic shaping which contains 35 - 70% of SERUSU acetate butylate, 10 - 40% of cellulose acetate, 15 - 30% of tributyl citrate, 5 - 30% of citric-acid triethyl, and 1 - 10% of polyethylene glycols in a U.S. Pat. No. 4731122 specification is indicated.

[0010] However, these constituents are inferior in about [not being taken into consideration at all about photodegradable and biodegradability], photodegradable, and biodegradability.

[0011] In addition, the biodegradability synthetic-resin ingredient containing 50 - 90% of the weight of cellulose ester, 0 - 40% of the weight of a plasticizer, and the aliphatic series polyester of 5 - 30% of the weight of the molecular weight 500-3000 is indicated by JP.4-142344,A as a biodegradability constituent containing cellulose ester.

[0012] However, it depends for the biodegradability of a constituent on the biodegradability of a plasticizer and aliphatic series polyester greatly this constituent is not not only taken into consideration at all about photodegradable, but, and the biodegradability of cellulose ester itself is not so high. Moreover, since it is necessary to use citrate etc. as a plasticizer, a high moldability cannot be given to cellulose ester.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer a photodegradable high cellulose ester constituent.

[0014] Other purposes of this invention are to offer a photodegradable high cellulose ester constituent while being able to obtain the high dope of distributed stability and spinning nature, even if particle diameter is small.

[0015] The purpose of further others of this invention is to offer the high cellulose ester constituent of biodegradability in addition to photodegradable.

[0016] Another purpose of this invention is to offer the cellulose ester constituent excellent in a moldability and photodegradable while being able to use the usual plasticizer.

[0017] Still more nearly another purpose of this invention is to offer the mold goods and fiber mold goods which were fabricated using the above-mentioned constituent.

[0018] Even if other purposes of this invention discard the mold goods containing cellulose ester to the outdoors etc., it can decompose promptly in a nature and fear of environmental pollution is to offer the mold goods using little constituent and it.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might attain said purpose, when the anatase mold titanium dioxide which has a specific surface area and/or mean particle diameter was wholeheartedly added to cellulose ester as a result of examination, they found out that photodegradable improved extremely and completed this invention.

[0020] That is, the constituent of this invention is a constituent containing cellulose ester and anatase mold titanium oxide, and said titanium oxide has the diameter 0.001 of (2) primary particles - more than 0.07-micrometer or (3) specific-surface-area of 30m²/g, and 0.001-0.07 micrometers of diameters of a primary particle more than (1) specific surface area of 30m² / g. In order to raise photolysis activity, surface treatment of the anatase mold titanium oxide may be carried out by at least one component chosen from phosphorus compounds or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt, and it may be supporting transition metals, noble metals, or its compound.

[0021] In the constituent with which a cellulose ester constituent contains cellulose ester and anatase mold titanium oxide, when surface preparation of said titanium oxide is carried out by at least one component chosen from phosphorus compounds or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt, especially the specific surface area and/or mean particle diameter of said titanium oxide are not restricted.

[0022] The amount of the anatase mold titanium oxide used is 0.01 - 20 weight section extent for example, to the cellulose ester 100 weight section. In addition, said titanium oxide is used for food, cosmetics, a coating, etc., and its safety to the body is high while it is authorized as a food additive. In addition, in this specification, "titanium oxide" may be called a "titanium dioxide."

[0023] Whenever [average permutation / of said cellulose ester] may be one to about 2.8, and cellulose ester may be cellulose ester with the organic acid of carbon numbers 2-10 like various ester, for example, cellulose acetate.

[0024] The cellulose ester constituent may contain at least one component further chosen from the group which consists of a plasticizer, aliphatic series polyester, and a biodegradation accelerator. Moreover, a cellulose ester constituent may be a constituent containing two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs. As for this constituent, the whole cellulose ester contains 2.15 or less cellulose ester 10% of the weight or more whenever [average permutation] in many cases. Furthermore, in order to raise biodegradability, the cellulose ester understood by more than 60 % of the weight after four weeks on the basis of the amount of carbon dioxide gas which is 2.15 or less whenever [average permutation], and is generated in the test method according to ASTM D5209 may be included. This biodegradability constituent may contain the cellulose ester whose equivalent ratio of the alkali metal to 1.0-2.15, and the amount of sulfuric acids that remains, or alkaline earth metal is 0.1-1.1 average degree of polymerization 50-250 and whenever [average permutation].

[0025] Said cellulose ester constituent has a high moldability, and when obtaining various mold goods, it is useful. For example, the cellulose ester constituent is useful when forming fiber or the mixed fiber containing this fiber, and fiber mold goods.

[0026] Below, this invention is explained at a detail.

[0027] As cellulose ester, hybrid ester, such as inorganic-acid ester; cellulose acetate propionate, such as organic-acid ester; cellulose nitrates, such as cellulose acetate, cellulose butyrate, and cellulose propionate, a sulfuric-acid cellulose, and a phosphoric-acid cellulose, cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, and cellulose nitrate acetate, is illustrated, for example. These cellulose ester is independent, or two or more sorts can use it, mixing. Organic-acid ester, the ester, the organic acid of carbon numbers 2-10, the ester which it is with the organic acid of carbon numbers 2-4 still more preferably, especially cellulose acetate are preferably desirable among these cellulose ester.

[0028] Whenever [average permutation / of cellulose ester] is not restricted especially unless a moldability etc. is spoiled, but it can be chosen from the large range, for example, about (1.5 to about [for example,] 2.5) one to 2.8 range, according to an application. If cellulose ester is used whenever [low permutation], since biodegradability can be raised with photodegradable, cellulose ester can be decomposed to high effectiveness.

[0029] Whenever [average permutation / of cellulose ester] is 1.1 to about 2.0 preferably [it is desirable and] to 1.0-2.15, and a pan 2.15 or less whenever [high low permutation / of biodegradability], for example. The water resisting property of mold goods falls that whenever [permutation] is less than 1.0, and if 2.15 is exceeded, compatibility with other components and not only a melting fluidity but biodegradability will fall remarkably.

[0030] In addition, whenever [permutation / of cellulose ester], if DS is explained taking the case of cellulose acetate, when setting joint acetic-acid % (whenever [acetylation]) to X, and $Y=X/100$, it can be computed by the following formula.

[0031]
Permutation whenever $DS=(162xY)/(60-42xY)$

the average degree of polymerization of cellulose ester — 50-250 — it is 100 to about 200 preferably. [for example,] The mechanical property of mold goods falls that average degree of polymerization is less than 50, and if 250 is exceeded, a fluidity and not only a moldability but biodegradability will fall.

[0032] The average degree of polymerization (DP) of cellulose ester can be measured using an Ostwald viscometer. For example, about the solvent solution of cellulose ester, and a solvent, the fall time amount from a viscometer is measured at 25 degrees C, respectively, and average degree of polymerization can be calculated by the following formula.

[0033] $\eta_{rel} = t/t_0 \ln \eta_{rel} = 2.3026 \log \eta_{rel}$ [η_{rel}] = ($\ln \eta_{rel}$) — the inside of / $CDP = [\eta] \times 9 \times 10^{-4}$ type, and t — the fall time amount (second) of a cellulose ester solution, and t_0 The fall time amount (second) of a solvent is shown and C shows the concentration (g/L) of the cellulose ester in a solution.

[0034] In the above-mentioned approach, the concentration of the cellulose ester in a solution is usually about 0.2% (w/v), using an acetone as a solvent in many cases.

[0035] In cellulose ester, it is ASTM (American Society for Testing and Materials) whenever [high low permutation / of biodegradability]. In the test method according to D5209, the cellulose ester which carries out decomposition preferably 60% of the weight or more after four weeks on the basis of the amount of carbon dioxide gas to generate 65% of the weight or more (for example, 65 - 100%) is contained. On the occasion of measurement of biodegradability, the active sludge of a city sewage disposal plant can be used as active sludge. In addition, decomposition % of cellulose ester can be converted into the carbon number which had the yield of a carbon dioxide decomposed, and can be computed from the rate to the number of total carbon before decomposition.

[0036] The equivalent ratio with cellulose ester especially the amount of sulfuric acids which remains in cellulose ester whenever [low permutation] and alkali metal, or alkaline earth metal has big effect on the biodegradability of cellulose ester whenever [low permutation]. whenever [low permutation / which is excellent in biodegradability] -- cellulose ester -- for example, the equivalent ratio 0.1-1.1 of the alkali metal to the amount of sulfuric acids which remains, and/or alkaline earth metal -- about 0.5 to 1.1 cellulose ester is contained preferably. If thermal resistance is small in the equivalent ratio of alkali metal and/or alkaline earth metal being less than 0.1 and 1.1 is exceeded, the biodegradability of cellulose ester will fall.

[0037] In addition, in case said sulfuric acid manufactures cellulose ester, it originates in the sulfuric acid used as a catalyst. The sulfuric acid could remain as not only the sulfuric acid of isolation but a sulfate and sulfo acetate, or a sulfate, and may separate. The total amount of sulfuric acids which remains in cellulose ester is SO_4^{2-} -conversion, and is usually 1.8×10^{-3} to 6.0×10^{-2} % of the weight (0.005-0.1-mol %) extent.

[0038] Alkali metal and alkaline earth metal are added for the processing for raising the heat-resistant stability of cellulose ester, such as cellulose acetate, while being added as a neutralizer of the sulfuric acid which is a catalyst. As these addition approaches, you may add in the liquid after reaction termination, and may add directly to cellulose ester, such as obtained cellulose acetate.

[0039] As said alkali metal, a lithium, a potassium, sodium, etc., are contained and magnesium, calcium, strontium, barium, etc., are contained in an alkaline earth metal.

[0040] The cellulose ester constituent of this invention may contain the cellulose ester whenever [average permutation / whose] is the equivalent ratio 0.1-1.1 of the alkali metal to 2.15 or less, average degree of polymerization 50-250, and the amount of sulfuric acids that remains, or alkaline earth metal in order to improve biodegradability further.

[0041] The cellulose ester constituent of this invention may consist of cellulose ester independent which have whenever [single average permutation], and may contain two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs.

[0042] In improving the biodegradability of the constituent which consisted of two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs, it contains cellulose ester and other cellulose ester (the following -- especially, unless reference is made, it is called cellulose ester only whenever [high permutation]) whenever [low permutation] in many cases. That whenever [permutation / of cellulose ester] should just differ from whenever [permutation / of cellulose ester] whenever [low permutation], a substituent may be [whenever / low permutation] the same as the substituent of cellulose ester, and may differ [whenever / said high permutation]. Cellulose ester (2.2 or more [For example, whenever / permutation] still more preferably 2.4 or more cellulose ester) is contained [whenever / high permutation] in cellulose ester whenever [inferior to biodegradability / high permutation]. Moreover, cellulose ester has [whenever / desirable high permutation] a substituent the same as that of cellulose ester, or similar, especially the same substituent whenever [low permutation] in many cases. When cellulose ester is cellulose acetate whenever [low permutation], the organic-acid ester residue which has the carbon number which is about one to four carbon number is contained in said same or similar substituent.

[0043] Even if the special feature of the constituent containing two or more cellulose ester from which whenever [permutation] differs has [whenever / low permutation] the little content of cellulose ester, it is in the point which can raise photodegradable [of cellulose ester], and biodegradability, whenever [low permutation] -- the content of cellulose ester -- 10% of the weight or more of the whole cellulose ester --

- desirable — 10- it is 10 - 75-% of the weight (for example, 10 - 50 % of the weight) extent still more preferably 90% of the weight. If the content of cellulose ester is 10 % of the weight or more whenever [low permutation], the resolvability of cellulose ester can be improved by leaps and bounds whenever [inferior to photodegradable and biodegradability / high permutation]. The cellulose ester constituent which contains cellulose ester 10% of the weight or more whenever [low permutation] as a cellulose ester component is ASTM. In the test method according to D5209, it understands by more than 25 % of the weight preferably 20% of the weight or more after four weeks on the basis of the amount of carbon dioxide gas to generate. In addition, a cellulose ester constituent can be photodissociated or biodegraded in a short time as the content of cellulose ester increases whenever [low permutation]. It is thought that the photolysis of such a constituent originates in oxidation of the cellulose ester by the titanium oxide activated by the optical exposure. Moreover, although the device of biodegradation is not clear, it is guessed by carrying out little content of the cellulose ester whenever [low permutation] that it is what the microorganism which originally does not have resolvability to cellulose ester whenever [quantity permutation] is acclimated, consequently also decomposes cellulose ester whenever [high permutation].

[0044] In addition, cellulose ester can be manufactured by the approach of common use irrespective of the size of whenever [permutation]. Moreover, it may hydrolyze and whenever [permutation / of cellulose ester] may adjust whenever [permutation], once adjusting whenever [permutation] at one step of reaction and manufacturing the high cellulose ester (for example, three substitution products) of whenever [permutation] on the occasion of a reaction with a cellulose, an organic acid, or an acid anhydride.

[0045] The special feature of this invention is in the point which raises photodegradable with specific anatase mold titanium oxide. Although the crystal structure of a titanium dioxide can be divided roughly into a rutile mold and an anatase mold, compared with a rutile type titanium dioxide, anatase mold titanium oxide has very high activity with beams of light, such as ultraviolet rays. Therefore, in order to raise photodegradable, it is desirable to use an anatase mold titanium dioxide.

[0046] The specific surface area and the particle diameter of a titanium dioxide also influence photooxidation nature greatly. That is, whenever [activation / of a titanium dioxide with beams of light, such as per unit weight and ultraviolet rays,] can be raised as the particle diameter of a titanium dioxide is small and specific surface area becomes large. Therefore, if particle diameter is small and titanium oxide with a big specific surface area is used, it can raise photodegradable [of cellulose ester] by little addition.

[0047] (1) For example, more than specific-surface-area of 30m²/g by the BET adsorption method, preferably, the specific surface area of a titanium dioxide is 60-150m²/g (for example, 60-100m²/g) extent still more preferably, and is 50-150m²/g grade in many cases more than 50m²/g (for example, 50-200m²/g grade).

[0048] (2) the mean particle diameter of the primary particle of a titanium dioxide -- for example, preferably, it is about 0.01-0.05 micrometers still more preferably, and 0.001-0.07 micrometers (for example, 0.002-0.05 micrometers) 0.003-0.05 micrometers are about 0.005-0.05 micrometers in many cases.

[0049] Although the titanium dioxide should just have the property of either the aforementioned (1) specific surface area and (2) mean particle diameter, the titanium oxide which has the property of the both sides of the aforementioned (1) specific surface area and (2) mean particle diameter is contained in a desirable titanium dioxide. Such titanium dioxides are [more than (3) specific surface area of 30m²/g, and 0.001-0.07 micrometers (for example, 0.002-0.05 micrometers) of diameters of a primary particle] specific surface area 60 - 150m²/g, and about 0.01-0.05 micrometers of diameters of a primary particle still more preferably in many cases more than specific surface area of 50m²/g, and 0.003-0.05 micrometers of diameters of a primary particle.

[0050] As for titanium oxide, it is desirable that surface treatment is carried out with the organic substance and/or an inorganic substance in order to raise photodegradable and dispersibility. At least one component chosen from phosphorus compounds, polyhydric alcohol, and amino acid is contained in the component of a desirable processing agent. The titanium dioxide which carried out surface preparation combining phosphorus compounds and at least one component chosen from polyhydric alcohol and amino acid especially is desirable.

[0051] Dispersibility is high, the available surface area per unit weight increases, and the titanium oxide by which surface preparation was carried out by such finishing agent can raise photodegradable. Therefore, since the titanium oxide by which surface preparation was carried out of said component can use the

activity of titanium oxide effectively, unlike the aforementioned titanium oxide, it does not need to have said specific surface area and/or the mean particle diameter of a primary particle. For example, the specific surface area by the BET adsorption method of the titanium oxide by which surface preparation is carried out may be under $30\text{m}^2/\text{g}$, and the mean particle diameter of a primary particle may be the particle size (for example, $0.08\text{--}1.5$ micrometers) exceeding less than 0.001 micrometers or 0.07 micrometers. However, if surface treatment of titanium oxide with small particle diameter and/or the titanium oxide with a big specific surface area is carried out, it can raise photodegradable further. The titanium oxide which has the aforementioned specific surface area and/or the mean particle diameter of a primary particle is contained in the desirable titanium oxide by which surface preparation is carried out of said component.

[0052] In phosphorus compounds, for example, phosphorus oxide; hypophosphorous acid, such as a phosphorus trioxide and a phosphorus pentaoxide, Phosphorous acid, hypophosphoric acid, orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, triphosphoric acid, a metaphosphoric acid, phosphoric acids, such as polyphosphoric acid, or salt; — phosphonium salt; — phosphines — For example, a methyl phosphine, an ethyl phosphine, a butyl phosphine, A dimethyl phosphine, a diethyl phosphine, a dibutyl phosphine, a dioctyl phosphine, Aryl phosphines, such as alkylphosphine, such as a trimethyl phosphine, a triethyl phosphine, tributyl phosphine, and a trioctyl phosphine, a phenyl phosphine, diphenylphosphine, and triphenyl phosphine etc.; phosphoric ester etc. is contained. Phosphorus oxide, such as a hydrophilic property or water-soluble phosphorus compounds, for example, a phosphorus pentaoxide etc., a phosphoric acid, or its salt is contained in desirable phosphorus compounds. Alkali-metal salts, such as sodium and a potassium, ammonium salt, etc. are contained in phosphate. these phosphorus compounds are independent — or two or more sorts can use it, mixing.

[0053] In polyhydric alcohol, for example, ethylene glycol, propylene glycol, Alkylene glycol, such as 1,3-butanediol and tetramethylene glycol; A diethylene glycol, Triethylene glycol, a polyethylene glycol, dipropylene glycol, Polyoxy alkylene glycol, such as tripropylene glycol and a polypropylene glycol; A glycerol, Trimethylol propane, trimethylethane, pentaerythritol, Polyhydric alcohol containing saccharides, such as a sorbitol; Ethylene glycol monomethyl ester, Ethylene glycol monobutyl ester, diethylene-glycol monomethyl ester, The fatty acid ester of glycols, such as diethylene-glycol monoethyl ester, diethylene-glycol monobutyl ester, propylene glycol monomethyl ester, and propylene glycol monobutyl ester, etc. is contained. A hydrophilic property or water-soluble glycols, such as propylene glycol, are contained in desirable polyhydric alcohol. these polyhydric alcohol — a kind — or two or more sorts can use it, mixing.

[0054] To amino acid, for example, a glycine, an alanine, a valine, an isoleucine, The amino acid which has alkyl groups, such as a leucine, a serine, a threonine, The amino acid which forms a cyclo ring with the nitrogen atom which adjoins [proline / the amino acid which has hydroxyis, such as a thyrrosin,]. The amino acid which has two carboxyl groups, an aspartic acid, glutamic acid, etc.. The amino acid, asparagine which have two amino groups, such as a lysine and an arginine, The amino acid which has a ring or heterocycles, such as amino acid which has a sulfhydryl group or alkylthio groups, such as amino acid which has amide groups, such as glutamic acid, a cystine, and a methionine, a tryptophan, a phenylalanine, and a histidine, is contained. These amino acid may be any of D-, L-, or DL-object, and may be used as salts, such as alkali-metal salts, such as sodium and a potassium, and ammonium salt. The amino acid which has hydrophilic radicals, such as hydroxyl, a sulfhydryl group, a carboxyl group, and an amino group, in addition to the amino group which constitutes amino acid, and a carboxyl group, or its salt is contained in desirable amino acid. amino acid or its salt is independent — or two or more sorts can use it, mixing.

[0055] A compound with high safety, for example, the compound authorized as a food additive, is used to the body among said finishing agents in many cases. Amino acid, such as glycols, such as phosphoric acids, such as sodium metaphosphate, a sodium pyrophosphate, a potassium pyrophosphate, sodium polyphosphate, and potassium polyphosphate, a salt of those, and propylene glycol, a glycine, and a threonine, is contained in such a compound.

[0056] The component of said finishing agent may be used independently and may be used combining two or more sorts of components. After including combination with at least one component among phosphorus compounds, such as a phosphoric acid or its salt, polyhydric alcohol and amino acid, or its salt and processing a desirable finishing agent especially with said phosphorus compounds, the titanium oxide processed of at least one component among polyhydric alcohol and amino acid, or its salt, especially its titanium oxide by which hydrophilization processing was carried out are desirable.

[0057] On the occasion of the surface treatment of titanium oxide, surfactants (for example, anionic surfactant, nonionic surfactant, etc.) metallurgy group soap etc. may be used.

[0058] Immersion of the approach of common use, for example, the titanium oxide to the solution containing said component, spraying to titanium oxide, etc. can perform surface preparation of said titanium oxide, the range in which the total throughput of said component does not spoil the dispersibility of titanium oxide, optical activity, etc. — it can choose — for example, the titanium oxide 100 weight section — receiving — 0.01 – 20 weight section — there are much 0.05 – 10 weight section and that in the case of being 0.1 – 5 weight section extent still more preferably, and being 0.5 – 3 weight section extent preferably. In addition, the throughput of phosphorus compounds is 0.5 – 5 weight section extent 0.1 – 10 weight section and often preferably to the titanium oxide 100 weight section.

[0059] Titanium oxide may support a metal catalyst in order to raise the activity by optical exposure, and the decomposition effectiveness of cellulose ester. Periodic-table 1B group metals, such as periodic-table 10 group metals, such as periodic-table 9 group metals, such as periodic-table 8 group metals, such as periodic-table 6A group metals, such as periodic-table 5A group metals, such as periodic-table 4A group metals, such as periodic-table 3A group metals, such as Zr, and V, and Cr, Mo, and Mn, and Fe, Ru, and Co, Rh, and nickel, Pd, Pt, and Cu, Ag, Au, etc. are illustrated by transition metals. The noble metals of periodic-table 10 group and a periodic-table 1B group, for example, Pd, Pt, Au, etc., are desirable among these metals. These metals may be made to support as halogenides, such as a chloride, an oxide, a complex, etc.

[0060] the amount of support of said metal to the titanium oxide 100 weight section, or its compound — metal conversion — it is — for example, 0.001 – 10 weight section — it is 0.01 – 5 weight section extent preferably.

[0061] the range in which the content of titanium oxide does not spoil photodegradable, a moldability, etc. in a cellulose ester constituent — it can choose — for example, the cellulose ester 100 weight section — receiving — 0.01 – 20 weight section — preferably, it is 0.25 – 5 weight section extent still more preferably, and is 0.5 – 3 weight section extent 0.1 – 10 weight section and often. If photodegradable [the content's of titanium oxide] does not improve so much but it exceeds 20 weight sections under in the 0.01 weight section, depending on mold goods, the both according to titanium dioxide concealment nature which a moldability is easy to be spoiled may become high, and the permeability of ultraviolet rays may fall.

[0062] Said titanium dioxide can be distributed to cellulose ester by the approach of common use. For example, the approach of carrying out melting mixing of the mixture of cellulose ester and titanium oxide, and distributing, the approach of distributing titanium oxide in the organic solvent solution (for example, acetone solution) of cellulose ester, etc. can be illustrated. On the occasion of distribution of titanium oxide, dispersers, such as melting mixers, such as various mixed dispersers, for example, an extruder, and a kneader, a ball mill, a sand mill, and an ultrasonic disperser, etc. can be used. In addition, if the water dispersing element of titanium oxide with small particle diameter is added in the organic solvent solution of cellulose ester when distributing titanium oxide in the organic solvent solution of said cellulose ester, it will become difficult to make homogeneity distribute titanium oxide. However, if the titanium oxide which performed the above surface preparation is used, titanium oxide can be distributed easily and distributed stability can be raised.

[0063] In addition, the cellulose ester constituent of this invention may contain the anatase mold titanium oxide except said (for example, unsettled titanium oxide exceeding less than 0.001 micrometers of diameters of a primary particle, and 0.05 micrometers under specific surface area of $30\text{m}^2/\text{g}$ etc.), and a rutile type titanium dioxide that what is necessary is just to include said specific anatase mold titanium oxide.

[0064] Although the constituent of this invention should just contain said cellulose ester and titanium oxide, it may contain at least one component further chosen from the group which consists of a plasticizer, aliphatic series polyester, and a biodegradation accelerator in order to raise a moldability and biodegradability further.

[0065] The constituent of this invention containing said component is classifiable into the following modes.

[0066] (1) the constituent (2) containing said cellulose ester, titanium oxide, and a plasticizer — the constituent (3) containing said cellulose ester, titanium oxide, and aliphatic series polyester — the constituent (4) containing said cellulose ester, titanium oxide, a plasticizer, and aliphatic series polyester — the constituent (5) containing said cellulose ester, titanium oxide, and a biodegradation accelerator — the

constituent containing said cellulose ester, titanium oxide, a plasticizer and/or aliphatic series polyester, and a biodegradation accelerator.

[0067] In order that the constituent containing cellulose ester may be used in aforementioned (1) - (3) and the mode of (5) in many cases in order to raise a moldability further, and it may raise a moldability and biodegradability further, it is used in the mode of aforementioned (2) - (5) in many cases.

[0068] The various plasticizers used for plasticization of cellulose ester are said plasticizer. For example, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, Dihexyl phthalate, dioctyl phthalate, dimethoxy ethyl phthalate, Phthalic ester, such as ethylphthalylethyl glycolate and butyl phthalyl butyl glycolate, Aromatic-polyvalent-carboxylic-acid ester, such as tetra-octyl pyromellitate and trioctyl trimellitate; A dibutyl horse mackerel peat, Dioctyl adipate, dibutyl sebacate, dioctyl sebacate, Aliphatic-polycarboxylic-acid ester, such as diethyl azelate, dibutyl azelate, and dioctylazelate, The lower-fatty-acid ester of polyhydric alcohol, such as a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, and a sorbitol ; Triethyl phosphate, (For example, triacetin (triacetin), diglycerol tetra-acetate, etc.) Phosphoric ester, such as tributyl phosphate, tributoxyethyl phosphate, triphenyl phosphate, and tricresyl phosphate, etc. is mentioned. these plasticizers -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0069] Polyester, such as polyester of a dibasic acid and a glycol and the poly caprolactone, etc. is contained in aliphatic series polyester.

[0070] As said dibasic acid, with a carbon number [of partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid such as saturation aliphatic series dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, etc.] of about two to 14 dicarboxylic acid is mentioned, for example. As a glycol, a with a carbon numbers [such as ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, 1, 2-propanediol, dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2, and 2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol neopentyl glycol, and 3-methyl-1,5-pentanediol,] of about two to 12 glycol is mentioned. a dibasic acid and a glycol -- respectively -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0071] Aliphatic series or chain-like polyester is obtained by making a dibasic acid and a glycol react. On the occasion of a reaction, monohydric alcohol, such as a butanol, a hexanol, 2-ethylhexanol, and n-octanol, may be used as a regulator. Moreover, a part of polyhydric alcohol and other polyvalent carboxylic acid, such as a glycerol and trimethylol propane, may be used together if needed.

[0072] The poly caprolactone (for example, molecular weight 1x10⁴ to 10x10⁴ poly caprolactone of extent), caprolactone diol (for example, with a molecular weight of about 530 to 4000 caprolactone diol), caprolactone triol (for example, with a molecular weight of about 300 to 2000 caprolactone triol), etc. are contained in the poly caprolactone.

[0073] in order that the molecular weight of said aliphatic series polyester may raise the resolvability by a beam-of-light exposure, operation of a microorganism, etc. -- 200 to 20x10⁴ -- desirable -- 300 to 10x10⁴ -- further -- desirable -- 300 to 1x10⁴ It is extent.

[0074] In addition, said plasticizer and aliphatic series polyester may be used together, and it is not necessary to use them depending on photodegradable and biodegradability of said cellulose ester.

[0075] If a biodegradation accelerator is used, since cellulose ester can be biodegraded, even if it is mold goods, the resolvability of cellulose ester can be conjointly raised with photodegradable [by said titanium oxide].

[0076] a biodegradation accelerator -- for example, organic-acids [such as oxo acid (for example, with a carbon numbers /, such as a glycolic acid, a lactic acid, a citric acid, a tartaric acid, and a malic acid, / of about two to six oxo acid), and saturation dicarboxylic acid (for example, with a carbon number / of oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a succinic anhydride, a glutaric acid etc. / of about two to six low-grade saturation dicarboxylic acid etc.)], -- the low-grade alkyl ester of these organic acids and with a carbon number of about one to four alcohol is contained. A with a carbon numbers [such as a citric acid, a tartaric acid, and a malic acid,] of about two to six organic acid is contained in a desirable biodegradation accelerator. these biodegradation accelerators -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0077] Moreover, hydrolase, such as a biodegradation enzyme, for example, lipase, a cellulase, and esterase, is also contained in a biodegradation accelerator. A biodegradation enzyme may be supported enclosed with support, such as a water soluble polymer, or may be microencapsulated with a water soluble polymer, and said cellulose ester constituent and its mold goods may be made to contain it, and it may be made to adhere to mold goods.

[0078] In addition, when using the high cellulose ester of biodegradability, a biodegradation accelerator is not necessarily required.

[0079] Said each component can be used at a suitable rate while it is suitably combinable. A constituent usually contains a plasticizer and/or aliphatic series polyester 0 - the 100 weight sections (preferably the 5 - 100 weight section, still more preferably 25 - 75 weight section extent), and the biodegradation accelerator 0 - 5 weight sections (preferably 0.005 - 5 weight section, still more preferably 0.007 - 3 weight section extent) to the cellulose ester 100 weight section. If the addition of a plasticizer and/or aliphatic series polyester exceeds the 100 weight sections, thermal resistance etc. will tend to fall, and if the addition of a biodegradation accelerator exceeds 5 weight sections, moldabilities, such as spinning nature, will tend to fall.

[0080] In addition, in addition to said titanium oxide, the constituent of this invention may contain other photolysis accelerators if needed, as a photolysis accelerator, sensitizer [of benzophenones, such as a benzoin; benzoin alkyl ether; benzophenone, 4, and 4'-bis(dimethylamino) benzophenone, acetophenones, such as derivative; acetophenone, alpha, and alpha-diethoxy acetophenone, the optical-pumping agents, such as a derivative; quinones; thioxan ton; phthalocyanine, an ethylene-1 carbon-monoxide copolymer and aromatic ketone, and a metal salt], N, and N-dialkyl dithiocarbamate etc. is illustrated, for example. these photolysis accelerators --- a kind --- or two or more sorts can be used.

[0081] The constituent of this invention may contain antioxidants, such as various additives, for example, an antioxidant etc., the bulking agent, the antistatic agent, the coloring agent, etc. if needed further.

[0082] Such a constituent is useful when manufacturing various mold goods. Mold goods can be manufactured by the various fabricating methods, such as extrusion molding, blow molding, foaming, injection molding, the casting method, and a spinning method. Moreover, as for mold goods, cutting etc. may be performed.

[0083] As mold goods, the film with which the various mold goods with which cellulose ester is used, for example, a crepe, may be attached, a sheet, a container, the bowl for plants, a network-like product, a saccate product, fiber, fiber mold goods, etc. are illustrated. A film and fiber useful [a touch area with an external environment is large, and] when raising resolvability, and fiber mold goods are contained in desirable mold goods. Especially the gestalt of fiber mold goods is not restricted. As fiber mold goods, the paper by textile fabrics, the nonwoven fabric, paper making, etc., a sheet, a string, a mesh-like organization object, a hollow filament, a tow, the filter for paper volume tobacco, etc. are illustrated, for example. The nonwoven fabric and paper which consisted of fiber, mixed fiber, or those fiber bundles, a sheet, a tow, a filter tip (filter chip), etc. are contained in desirable fiber mold goods.

[0084] Fiber and fiber mold goods may consist of not only the fiber of the cellulose ester which has whenever [single average permutation] but mixed fiber of two or more cellulose ester (for example, two or more cellulose ester in which whenever [permutation / which contains the fiber of cellulose ester whenever / high permutation] differs from the fiber of cellulose ester whenever [said low permutation]) from which whenever [average permutation] differs. the case where photodegradable and biodegradability are raised --- whenever [in mixed fiber / low permutation] --- the content of cellulose ester fiber --- for example, 10% of the weight or more of the whole cellulose ester fiber --- desirable --- 10 - 90 % of the weight --- further --- desirable --- about 10 - 50 % of the weight --- it is . If the content of cellulose ester fiber is 10 % of the weight or more whenever [low permutation], the resolvability of the cellulose ester fiber inferior to resolvability can be improved by leaps and bounds. In addition, fiber mold goods can be disassembled in a short time under natural environment as the content of cellulose ester fiber increases whenever [low permutation].

[0085] Said fiber mold goods which contain the fiber of cellulose ester whenever [low permutation] are ASTM. In the test method according to D5209, it understands by more than 25 % of the weight preferably 20% of the weight or more after four weeks.

[0086] The fiber of said cellulose ester can be manufactured by the spinning method of common use. For example, the fiber of cellulose ester can be manufactured by the approach of carrying out mixed distribution in an organic solvent with said component, and carrying out spinning of cellulose ester and the titanium oxide by wet or dry type if needed, the approach of adding a plasticizer to cellulose ester and carrying out spinning to it in the state of melting, etc. After carrying out [whenever / low permutation] spinning of the cellulose ester to cellulose ester separately whenever [high permutation] in that case, you may mix, it may dissolve in the solvent which is [whenever / low permutation / whenever / high

permutation] common in cellulose ester in cellulose ester, or when spinning is possible, spinning of the cellulose ester may be mixed and carried out [whenever / cellulose ester and high permutation] whenever [low permutation] on common melt spinning conditions.

[0087] Fiber may have the shape of a cross-section circle configuration or an ellipse etc., and in order that it may enlarge specific surface area, it may be a cross-section anomaly-like. Although especially the diameter of a single fiber is not restricted, it is usually about 1-50 micrometers preferably 0.1-100 micrometers.

[0088] fiber mold goods -- setting -- cellulose ester fiber -- cellulose ester fiber may be made to adhere or contain a biodegradation enzyme whenever [said low permutation] at least especially Cellulose ester fiber may also be made to adhere or contain a biodegradation enzyme whenever [high permutation].

[0089] The hydrolase of said instantiation of lipase, a cellulase, esterase, etc. is contained in a biodegradation enzyme. A biodegradation enzyme may be supported enclosed with a water soluble polymer, or may add the constituent which microencapsulates with a water soluble polymer and contains the obtained biodegradation enzyme to a spinning undiluted solution, and the fiber of said cellulose ester may be made to contain it, and it may be made to adhere to fiber, the fiber aggregate, and the fiber bundle and fiber mold goods that carried out spinning by approaches, such as spraying and immersion. Thus, by contacting the fiber mold goods which made the biodegradability enzyme adhere or contain in water etc., you stimulate a biodegradation enzyme, and make it activated with the dissolution of a water soluble polymer or destruction of a microcapsule, and decomposition of cellulose ester can be promoted.

[0090] Furthermore, fiber bundles, such as fiber mold goods, such as paper by the fiber which was combined with water-soluble adhesives and which may be mixed, for example, a nonwoven fabric, paper making, etc., and a sheet, especially a filter tip, are included in desirable fiber mold goods. If water-soluble adhesives are used, since a gestalt collapses for fiber, biodegradability will improve further by contact in water.

[0091] As water-soluble adhesives, synthetic resin adhesives, such as cellulosic; polyvinyl alcohol, such as natural product system adhesives; methyl cellulose, such as starch, denaturation starch, soluble starch, a dextran, gum arabic, sodium alginate, and protein (for example, casein, gelatin, etc.), hydroxyethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, and water-soluble acrylic resin, etc. are illustrated, for example. these adhesives -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0092] In said filter tip, the chip paste for usually pasting up the paste for winding for pasting up the winding paper and this winding paper for rolling round a fiber bundle in the shape of a cylinder, a rail paste, a lap paste, the chip paper of the month, and this paper is used. It is desirable to use said water-soluble adhesives also as said paste. That is, in the desirable filter tip, while a fiber bundle is held in tubed winding paper and the tubed chip paper is formed in the edge of this winding paper, it joins with water-soluble adhesives and the sizing section of the aforementioned winding paper and a chip paper is formed in tubed. Moreover, as for winding paper and a chip paper, it is desirable to be formed in the paper which collapses fibrous by contact in water.

[0093] Since cellulose ester and titanium oxide are included, the constituent and mold goods of this invention are excellent in photodegradable, and if cellulose ester is used whenever [low permutation], they can also raise biodegradability. Moreover, the constituent and mold goods containing a biodegradation accelerator are further excellent in biodegradability, and the constituent and mold goods containing a plasticizer or aliphatic series polyester are excellent in a moldability and biodegradability. Therefore, even if it discards mold goods to the outdoors etc., it can decompose promptly and there is little fear of environmental pollution.

[0094] Disassembly of mold goods can be preferably performed the various external environments of 0-50 degrees C of the outdoors where a beam of light acts, for example, temperature, at the room temperature of about 10-40 degrees C, and about 30 - 90% of relative humidity. The beams of light for disassembling mold goods are a beam of light including ultraviolet rays, for example, sunlight, the xenon light source, etc. in many cases, and its activity beams of light, such as ultraviolet rays, are useful. Moreover, in order to promote disassembly of mold goods, it is useful to expose mold goods to the bottom of environments, such as the soil containing the microorganism acclimated to the constituent of cellulose ester, such as a cellulose and an organic acid, and underwater. If the active sludge containing the above-mentioned microorganism is used, the resolvability of the mold goods under natural environment can be raised.

[0095]

[Effect of the Invention] Since mold goods, such as a cellulose ester constituent of this invention and fiber mold goods, contain specific titanium oxide, photodegradable is high, and they are excellent in the resolvability under the natural environment on which a beam of light acts. Moreover, when cellulose ester is included whenever [low permuation], the biodegradability according to an operation of a microorganism etc. in addition to photodegradable is also high. Therefore, even if it discards mold goods to the outdoors etc., it can decompose promptly and there is little fear of environmental pollution. Moreover, even if the particle diameter of titanium oxide is small, distributed stability and spinning nature are high, and can manufacture efficiently photodegradable high fiber and fiber mold goods. Furthermore, it is excellent in a moldability and photodegradable while the usual plasticizer can be used for the constituent of this invention.

[0096]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0097] In addition, in the example and the example of a comparison, the ethanol percentage reduction by optical exposure was 15mg [of titanium oxide], and ethanol 100ppm, and the system of reaction of 40ml of water, irradiated the xenon lamp (1kW) for 30 minutes from the distance of 25cm under oxygen existence, and computed loss in quantity of the ethanol by UV irradiation by measuring the amount of residual ethanol in the system of reaction.

[0098] Moreover, the total amount of sulfuric acids contained in cellulose acetate burned powdered cellulose acetate at the 1300-degree C electric heat furnace, carried out the trap of the occurring sulfur dioxide to the hydrogen-peroxide-solution solution 10%, and titrated and asked for it in the predetermined sodium-hydroxide water solution. In addition, the acquired value is the amount converted into SO_4^{2-} .

[0099] Using the example 1 cellulose 100 weight section, the sulfuric-acid 15 weight section, the acetic-anhydride 280 weight section, and the solvent 380 weight section, it esterified at 35 degrees C for 3 hours, and calcium acetate was added and it neutralized. The obtained cellulose acetate 100 weight section was hydrolyzed for 5 hours, and the mole ratio 1.0 of calcium to 2.14, the 1.17×10 to 2 % of the weight (0.031-mol %) of the amounts of residual sulfuric acids, and the amount of residual sulfuric acids and the cellulose acetate of polymerization degree 185 were obtained whenever [permuation].

[0100] Whenever [this permuation], to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14, added the anatase mold titanium oxide (they are surface treatment and 61% of ethanol percentage reduction in mean-particle-diameter [of 0.03 micrometers], specific surface area of $75 \text{ m}^2 / \text{g}$, 2 % of the weight [of phosphorus pentoxides], and 0.5 % of the weight of DL-threonines) 1.5 weight section, the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight) was made to carry out mixed distribution, and the spinning dope was prepared. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0101] Moreover, the prepared dope was filtered with the low voltage filter for a test with the filtration pressure of 1.5 kg/cm^2 (filtering medium: ADVANTEC industrial filter paper No.63 (one sheet)). And when the loss ratio of the titanium oxide by filtration was measured, it was as few as 2.72 % of the weight, and dispersibility was good.

[0102] The cellulose acetate 100 weight section of 2.14 is received whenever [permuation / which was acquired in the example 2 example 1]. anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.03 micrometers, and specific surface area of $75 \text{ m}^2 / \text{g}$ →) They are surface preparation, 1.0 61% weight sections of ethanol percentage reduction, and anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.3 micrometers) in 2 % of the weight of phosphorus pentoxides, and 0.5 % of the weight of DL-threonines. Added specific surface area of $9 \text{ m}^2 / \text{g}$, 0.1 weight section, the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight) was made to carry out mixed distribution, and the spinning dope was prepared. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0103] The cellulose acetate 100 weight section of 2.14 is received whenever [permuation / which was acquired in the example 3 example 1]. anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.03 micrometers, and specific surface area of $75 \text{ m}^2 / \text{g}$ →) They are surface preparation, 0.5 61% weight sections of ethanol percentage reduction, and anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.3micro) in 2 % of the weight of phosphorus pentoxides, and 0.5 % of the weight of DL-threonines. Added the 0.2 specific-surface-area of $9 \text{ m}^2 / \text{g}$, unsettledness, and 28% [of ethanol percentage reduction] weight sections, the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight)

was made to carry out mixed distribution, and the spinning dope was prepared. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0104] The 5-denier filament was produced like the example 1, without adding example of comparison 1 anatase mold titanium oxide.

[0105] Whenever [permutation / which was acquired in the example of comparison 2 example 1], to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14, added the anatase mold titanium oxide (mean-particle-diameter [of 0.3micro], specific surface area of 9m² / g, unsettledness, 28% of ethanol percentage reduction) 0.5 weight section, the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight) was made to carry out mixed distribution, and the spinning dope was prepared. When the filterability of a dope was evaluated like the example 1, the loss ratio of titanium oxide was 2.68 % of the weight. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0106] And the filament obtained in examples 1-3 and the examples 1 and 2 of a comparison was *(ed) to the weathering test in fade meter based on JISL-1-13, and tensile strength and ductility were measured. Moreover, when the tensile strength and the ductility of a filament before an optical exposure were set to 100 and it evaluated photodegradable by making the reinforcement and the ductility accompanying irradiation time into retention, the result shown in Table 1 was obtained.

[0107]

[Table 1]

表 1

		照射時間 (hr)				
		0	2.5	5.0	7.5	10.0
実施例 1	引張強度(g/d)	1.170	0.313	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	27			
	引張伸度(g/d)	30.74	3.95	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	13			
実施例 2	引張強度(g/d)	1.230	0.515	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	42			
	引張伸度(g/d)	19.63	4.94	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	25			
実施例 3	引張強度(g/d)	1.206	0.526	0.441	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	44	37		
	引張伸度(g/d)	24.07	7.65	5.16	崩壊	崩壊
	保持率 (%)	100	32	21		
比較例 1	引張強度(g/d)	1.378	1.361	1.339	1.304	1.128
	保持率 (%)	100	99	97	95	88
	引張伸度(g/d)	34.81	30.12	29.26	28.19	25.68
	保持率 (%)	100	87	84	81	74
比較例 2	引張強度(g/d)	1.257	0.766	0.723	0.645	崩壊
	保持率 (%)	100	61	58	51	
	引張伸度(g/d)	31.78	13.95	9.63	7.65	崩壊
	保持率 (%)	100	44	30	24	

The filament obtained in the examples 1-3 has the large fall of the reinforcement by optical exposure, and ductility, and photodegradable is more remarkably [than the case where the examples 1 and 2 of a comparison, i.e., anatase mold titanium oxide with big anatase mold titanium oxide additive-free and particle diameter, are added] high so that clearly from Table 1.

[0108] The film with a thickness of 25 micrometers was produced by casting using the dope of examples 4-6, the example 3 of a comparison and four examples 1-3, and the examples 1 and 2 of a comparison. The sunshine weatherometer (atlas CXW weatherometer) was used for the obtained film, the beam of light was irradiated, the tensile strength of the film of 48 hours, 96 hours, and 144 hours after was measured (Shimazu autograph AG-1000B), and the retention (%) of tensile strength was computed. A result is shown in Table 2.

[0109] Whenever [permutation / which was acquired in the example 7 example 1], to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14, added the anatase mold titanium oxide (they are surface treatment and 61% of ethanol percentage reduction in mean-particle-diameter [of 0.03 micrometers], specific surface area of $75\text{m}^2/\text{g}$, 2% of the weight [of phosphorus pentoxides], and 0.5% of the weight of DL-threonines) 0.5 weight section, homogeneity was made to carry out mixed distribution at the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water = 96.5 / 3.5 (% of the weight), and the spinning dope was prepared. The film with a thickness of 25 micrometers was produced by casting, and the retention (%) of tensile strength was computed like examples 4-6. A result is shown in Table 2.

[0110] Whenever [permutation / which was acquired in the example 8 example 1], to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14, added the anatase mold titanium oxide (they are surface treatment and 66% of ethanol percentage reduction in mean-particle-diameter [of 0.016 micrometers], specific surface area of $92\text{m}^2/\text{g}$, 2.3% of the weight [of phosphorus pentoxides], and 0.7% of the weight of DL-threonines) 1.0 weight section, homogeneity was made to carry out mixed distribution at the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water = 96.5 / 3.5 (% of the weight), and the spinning dope was prepared. The film with a thickness of 25 micrometers was produced by casting, and the retention (%) of tensile strength was computed like examples 4-6. A result is shown in Table 2.

[0111]

[Table 2]

表 2

照射時間	引張強度の保持率 (%)			
	0	48時間	96時間	144時間
実施例 4	100	28	6	測定不可
実施例 5	100	31	10	測定不可
実施例 6	100	36	15	5
実施例 7	100	40	17	8
実施例 8	100	32	12	測定不可
比較例 3	100	100	100	95
比較例 4	100	100	70	45

The cellulose acetate 100 weight section of 2.14 is received whenever [permutation / which was acquired in the example 9 example 1], anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.03micro, and specific surface area of $75\text{m}^2/\text{g}$ → 2% of the weight of phosphorus pentoxides, and 0.5% of the weight of DL-threonines → surface preparation, 0.5 61% weight sections of ethanol percentage reduction, and a

rutile type titanium dioxide (the product made from Kemira —) Added 450, the mean particle diameter of 0.2micro, Unitane OR-specific surface area of $6\text{m}^2/\text{g}$, and the unsettled 0.2 weight section, homogeneity was made to carry out mixed distribution at the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight), and the spinning dope was prepared. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0112] The cellulose acetate 100 weight section of 2.14 is received whenever [permutation / which was acquired in the example 10 example 1]. anatase mold titanium oxide (the mean particle diameter of 0.03micro, and specific surface area of $75\text{m}^2/\text{g}$ —) 2 % of the weight of phosphorus pentoxides, and 0.5 % of the weight of DL-threonines — surface preparation, 0.2 61% weight sections of ethanol percentage reduction, and a rutile type titanium dioxide (the product made from Kemira —) Added 450, the mean particle diameter of 0.2micro, and the 0.5 Unitane OR-specific-surface-area of $6\text{m}^2/\text{g}$, unsettledness, and 3% [of ethanol percentage reduction] weight sections, homogeneity was made to carry out mixed distribution at the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight), and the spinning dope was prepared. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0113] Whenever [permutation / which was acquired in the example of comparison 5 example 1], to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14, the rutile type titanium dioxide (product [made from Kemira], 450, mean-particle-diameter [of 0.2micro] and Unitane OR-specific surface area of $6\text{m}^2/\text{g}$, unsettledness, 3% of ethanol percentage reduction) 0.5 weight section was added, it mixed, and the mixed solvent 235 weight section of an acetone / water =96.5 / 3.5 (% of the weight) was made to carry out homogeneity distribution, and the spinning dope was prepared in it. It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced.

[0114] The 5-denier filament was produced like the example 5 of a comparison to the cellulose acetate 100 weight section of 2.14 except adding the rutile type titanium dioxide 1.0 weight section whenever [example of comparison 6 permutation].

[0115] While presenting the weathering test in fade meter with the filament obtained in examples 9 and 10 and the examples 5 and 6 of a comparison like the example 1, it evaluated photodegradable as retention of the reinforcement accompanying irradiation time, and ductility. A result is shown in Table 3.

[0116]

[Table 3]

表 3

		照射時間 (hr)				
		0	2.5	5.0	7.5	10.0
実施例 9	引張強度(g/d)	1.17	0.62	0.51	0.37	崩壊
	保持率 (%)	100	53	44	32	崩壊
	引張強度(g/d)	20.4	5.9	5.3	3.2	崩壊
	保持率 (%)	100	29	26	16	崩壊
実施例 10	引張強度(g/d)	1.24	0.95	0.92	0.88	0.84
	保持率 (%)	100	77	74	71	68
	引張強度(g/d)	31.9	21.7	20.4	18.0	13.6
	保持率 (%)	100	68	64	56	43
比較例 5	引張強度(g/d)	1.35	1.23	1.18	1.20	1.01
	保持率 (%)	100	91	87	89	75
	引張強度(g/d)	27.8	16.2	15.2	16.2	16.7
	保持率 (%)	100	79	72	74	64
比較例 6	引張強度(g/d)	1.14	1.09	1.03	0.89	0.95
	保持率 (%)	100	96	90	78	83
	引張強度(g/d)	28.6	23.9	24.5	18.2	13.8
	保持率 (%)	100	80	92	68	74

Even if the filament of examples 9 and 10 uses together ultrafine particle anatase mold titanium oxide with a rutile type titanium dioxide, photodegradable is more remarkably [than the case where reinforcement and ductility fell greatly by optical exposure, and the examples 5 and 6 of a comparison, i.e., a rutile type titanium dioxide with big anatase mold titanium oxide additive-free and particle diameter, are added] high, so that clearly from Table 3.

[0117] It replaced with the titanium oxide used in the example 11 example 1, and the spinning dope was prepared like the example 1 except using anatase mold titanium oxide (they being surface treatment and 56% of ethanol percentage reduction in the mean particle diameter of 0.03micro, specific surface area of 66m² / g, 2 % of the weight of phosphorus pentoxides, and 0.5 % of the weight of propylene glycols). It spun dryly using this dope and the 5-denier filament was produced. In addition, when the filterability of a dope was evaluated, the loss ratio of titanium oxide had good dispersibility as few as 2.27 % of the weight. Moreover, when the amount of the titanium oxide which carries out natural filtration and remains on a filter paper estimated water-dispersion [of titanium oxide], without making a load act, the survival rate was 7.1 % of the weight, and dispersibility was good.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157644

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/08	LAH LAJ LAK			
C 0 8 K 3/22 5/00				
審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-330022	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月5日	(71) 出願人	000215800 テイカ株式会社 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号
		(72) 発明者	伊藤 正則 千葉県柏市西山1-11-6
		(72) 発明者	宮澤 明 兵庫県芦屋市伊勢町8-13-302
		(74) 代理人	弁理士 飯田 充生 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セルロースエステル組成物および成形品

(57) 【要約】

【目的】 光分解性及び成形性が高く、各種の成形品を得る上で有用な分解性セルロースエステル組成物を得る。

【構成】 組成物は、酢酸セルロースなどのセルロースエステルと、①比表面積 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、②一次粒子径 $0.001 \sim 0.05 \mu \text{m}$ 、又は③比表面積 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.001 \sim 0.05 \mu \text{m}$ を有するアナターゼ型酸化チタンとを含む。光分解性および分散性を高めるため、酸化チタンは、リン酸塩などのリン化合物、多価アルコールやアミノ酸などで表面処理してもよい。平均置換度 2.15 以下の低置換度セルロースエステルを用いると、生分解性も高めることができる。前記組成物は、さらに、可塑剤及び／又は脂肪族ポリエステル、生分解促進剤（有機酸又はそのエステルなど）を含んでいてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースエステルおよびアナターゼ型酸化チタンを含む組成物であって、前記酸化チタンが、

(1) 比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、(2) 一次粒子径 $0.001 \sim 0.07 \mu\text{m}$ 、又は(3) 比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.001 \sim 0.07 \mu\text{m}$ を有するセルロースエステル組成物。

【請求項2】 酸化チタンが、リン化合物又はその塩、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩から選択された少なくとも1つの成分により表面処理されている請求項1記載のセルロースエステル組成物。

【請求項3】 酸化チタンが、リン化合物又はその塩と、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩の少なくとも1つの成分とにより表面処理されている請求項1又は2記載のセルロースエステル組成物。

【請求項4】 酸化チタンが、リン酸又はその塩、グリコール、およびアミノ酸を構成するアミノ基、カルボキシル基以外にさらに親水性基を有するアミノ酸又はその塩からなる群から選択された少なくとも1つの成分により処理されている請求項1～3のいずれかの項に記載のセルロースエステル組成物。

【請求項5】 酸化チタン100重量部に対する処理量が、 $0.01 \sim 20$ 重量部である請求項2～4のいずれかの項に記載のセルロースエステル組成物。

【請求項6】 酸化チタンが、遷移金属、貴金属又はその化合物を担持している請求項1記載のセルロースエステル組成物。

【請求項7】 セルロースエステルおよびアナターゼ型酸化チタンを含む組成物であって、前記酸化チタンが、リン化合物又はその塩、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩から選択された少なくとも1つの成分により表面処理されているセルロースエステル組成物。

【請求項8】 セルロースエステルの平均置換度が1～2.8である請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項9】 セルロースエステルが、炭素数2～10の有機酸とのセルロースエステルである請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項10】 セルロースエステルが酢酸セルロースである請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項11】 セルロースエステル100重量部に対して酸化チタン $0.01 \sim 20$ 重量部を含む請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項12】 さらに、可塑剤、脂肪族ポリエステルおよび生分解促進剤からなる群から選択された少なくとも1つの成分を含む請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項13】 可塑剤が、フタル酸エステルを含む芳

ステル、多価アルコールの低級脂肪酸エステルおよびリン酸エステルからなる群から選択された少なくとも1つの化合物であり、脂肪族ポリエステルが、分子量 $200 \sim 20 \times 10^4$ を有するポリエステルであり、生分解促進剤が有機酸又はそのエステルである請求項12記載のセルロースエステル組成物。

【請求項14】 置換度の異なる複数のセルロースエステルを含む組成物であって、平均置換度2.15以下のセルロースエステルを、セルロースエステル全体の10重量%以上含む請求項1又は7記載のセルロースエステル組成物。

【請求項15】 炭素数2～4の有機酸とのセルロースエステル100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン $0.1 \sim 10$ 重量部を含む組成物であって、前記酸化チタンが、(1) 比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、(2) 一次粒子径 $0.003 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、又は(3) 比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.003 \sim 0.05 \mu\text{m}$ を有するとともに、リン化合物又はその塩、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩から選択された少なくとも1つの成分により表面処理されているセルロースエステル組成物。

【請求項16】 セルロースエステルが、平均置換度2.15以下であり、かつASTM D5209に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上分解するセルロースエステルを含む請求項1、7又は15記載のセルロースエステル組成物。

【請求項17】 平均重合度 $50 \sim 250$ 、平均置換度 $1.0 \sim 2.15$ 、残存する硫酸量に対するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の当量比が $0.1 \sim 1.1$ である酢酸セルロースエステルを含む請求項1、7又は15記載のセルロースエステル組成物。

【請求項18】 請求項1～17のいずれかの項に記載のセルロースエステル組成物により形成されている成形品。

【請求項19】 (1) 請求項1～17のいずれかの項に記載のセルロースエステル組成物により形成されている繊維、または(2) 上記(1)の繊維を含み、かつ置換度の異なる複数のセルロースエステルの混紡繊維で構成されている繊維。

【請求項20】 平均置換度が2.15以下であり、かつASTM D5209に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上分解するセルロースエステルの繊維を含む請求項19記載の繊維または繊維成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセルロースエステルを含む光分解性組成物およびそれを用いた成形品に関する。

【従来の技術】セルロースエステルのうち酢酸セルロースは、タバコフィルター、各種フィルム成形品に使用され、酢酸酪酸セルロースや硝酸セルロースは塗料などに使用されている。一方、セルロースエステルは紫外線、熱、空気や、屋外暴露の条件下で分解する性質を有しているものの、その分解速度は、セルロースに比べて極めて小さい。そのため、使用済のセルロースエステルからなる成形品を屋外に廃棄すると、長期間に亘って成形品の形態を保持しており、環境汚染の原因となる。特に、タバコフィルターなどのように多量に消費される成形品を屋外で廃棄すると、環境汚染の虞が高い。また、屋外に廃棄された成形品の全てを回収することは事実上不可能であると共に、回収には膨大な費用を必要とする。また、成形品を焼却処理すると、燃焼に伴う発熱量が大きいので、焼却炉の寿命が短くなる。

【0003】特公昭57-26531号公報、特公昭57-36291号公報、および特公昭57-36292号公報には、セルロースアセートの光分解促進組成物が開示されている。また、特開昭51-37138号公報には、光分解を促進するため、プラスチックに、結晶サイズ0~1500オングストロームおよび比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば $60\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）のアナターゼ型酸化チタンを添加することが提案されているが、プラスチックとしてセルロースエステルは記載されていない。さらに、WO93/24685には、セルロースエステルとアナターゼ型酸化チタンを含む組成物が光分解性を有することが開示されている。しかし、これらの酸化チタンを添加しても、セルロースエステルの光分解性を高めるには限度がある。

【0004】さらに、酸化チタンを含むセルロースエステル繊維を安定に製造する場合、通常、45重量%以上の濃度の酸化チタンの水分散液を、セルロースエステルの溶媒溶液（例えば、アセトン溶液）に添加し、得られたドープを紡糸する場合が多い。このようなドープの調製に際しては、酸化チタンが水に分散する必要があるとともに、ドープが安定に紡糸可能であることが要求される。しかし、酸化チタンの一次粒子径が小さくなるにつれて、比表面積が大きくなるとともに粒子間の相互作用が大きくなり、分散安定性が低下し易い。また、ドープ中での酸化チタン微粒子の凝集によりドープを安定に紡糸できなくなる。

【0005】また、セルロースエステルは通常の合成高分子と異なり、そのままだ成形性が劣る。そのため、セルロースエステルを含む成形用組成物には、可塑剤が使用されている。例えば、特公昭43-16305号公報には、酢酸セルロースの高分子可塑剤として、グリコールと脂肪族二塩基酸とから得られた平均分子量700~4000のポリエステルを用いた酢酸セルロース成形品が開示されている。前記可塑剤は、酢化度5%以上

れる。

【0006】また、本出願人は、特開昭61-276836号公報において、可塑性、非揮発性および非移行性を高めるため、平均分子量250~3000程度のフタル酸系ポリエステルを含むセルロース誘導体樹脂組成物について提案した。この組成物においても、酢化度52.2%以上（置換度2.2以上）のセルロースエステルが使用されている。

【0007】さらに本出願人は、特公昭61-36015号公報において、成形品における耐熱変形性および切削性を改善するため、酢化度50~57%（置換度2.1~2.5）、重合度50~120の酢酸セルロース100重量部に対して、可塑剤10~25重量部を含む成形用組成物を提案した。

【0008】また、米国特許第3781381号明細書には、改質剤としてのε-カプロラクトンなどの環状エステルポリマーと、セルロースエステルなどの熱可塑性樹脂とを含む混合物が開示されている。この先行文献には、前記セルロースエステルとして、置換度2.5の酢酸セルロースが記載されている（実施例14参照）。

【0009】さらに、米国特許第4731122号明細書には、セルロースアセートブチレート35~70%、セルロースアセート10~40%、クエン酸トリブチル15~30%、クエン酸トリエチル5~30%、およびポリエチレングリコール1~10%を含む熱可塑性成形用組成物が開示されている。

【0010】しかし、これらの組成物は、光分解性および生分解性について何ら考慮されていないばかりか、光分解性および生分解性が劣る。

【0011】なお、セルロースエステルを含む生分解性組成物として、特開平4-142344号公報には、50~90重量%のセルロースエステル、0~40重量%の可塑剤、および5~30重量%の分子量500~3000の脂肪族ポリエステルを含む生分解性合成樹脂材料が開示されている。

【0012】しかし、この組成物は光分解性について何ら考慮されていないだけでなく、組成物の生分解性は、可塑剤及び脂肪族ポリエステルの生分解性に大きく依存し、セルロースエステル自体の生分解性はそれほど高くない。また、可塑剤としてクエン酸エステルなどを使用する必要があるため、セルロースエステルに高い成形性を付与できない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光分解性の高いセルロースエステル組成物を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、粒子径が小さくても分散安定性および紡糸性の高いドープを得ることができるとともに、光分解性の高いセルロースエステル組成物

【0015】本発明のさらに他の目的は、光分解性に加えて生分解性の高いセルロースエステル組成物を提供することにある。

【0016】本発明の別の目的は、通常可塑剤が使用できると共に、成形性および光分解性に優れたセルロースエステル組成物を提供することにある。

【0017】本発明のさらに別の目的は、上記組成物を用いて成形された成形品および繊維成形品を提供することにある。

【0018】本発明の他の目的は、セルロースエステルを含む成形品を屋外などに廃棄したとしても、自然界で速かに分解でき、環境汚染の虞が少ない組成物およびそれを用いた成形品を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、特定の比表面積及び/又は平均粒子径を有するアナターゼ型二酸化チタンをセルロースエステルに添加すると、光分解性が極めて向上することを見だし、本発明を完成した。

【0020】すなわち、本発明の組成物は、セルロースエステルおよびアナターゼ型酸化チタンを含む組成物であって、前記酸化チタンが、(1)比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、(2)一次粒子径 $0.001 \sim 0.07 \mu\text{m}$ 、又は(3)比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.001 \sim 0.07 \mu\text{m}$ を有する。光分解性を高めるため、アナターゼ型酸化チタンは、リン化合物又はその塩、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩から選択された少なくとも1つの成分により表面処理されていてもよく、遷移金属、貴金属又はその化合物を担持していてもよい。

【0021】セルロースエステル組成物は、セルロースエステルおよびアナターゼ型酸化チタンを含む組成物において、前記酸化チタンが、リン化合物又はその塩、多価アルコールおよびアミノ酸又はその塩から選択された少なくとも1つの成分により表面処理されている場合には、前記酸化チタンの比表面積及び/又は平均粒子径は特に制限されない。

【0022】アナターゼ型酸化チタンの使用量は、例えば、セルロースエステル100重量部に対して0.01〜20重量部程度である。なお、前記酸化チタンは、食品添加物として認定されているとともに、食品、化粧品、塗料などに利用されており、人体に対する安全性が高い。なお、本明細書において、「酸化チタン」を「二酸化チタン」と称する場合がある。

【0023】前記セルロースエステルの平均置換度は、例えば、1〜2.8程度であってもよく、セルロースエステルは、種々のエステル、例えば、酢酸セルロースなどのように、炭素数2〜10の有機酸とのセルロースエステルであってもよい。

塑剤、脂肪族ポリエステルおよび生分解促進剤からなる群から選択された少なくとも1つの成分を含んでいてもよい。また、セルロースエステル組成物は、置換度の異なる複数のセルロースエステルを含む組成物であってもよい。この組成物は、平均置換度2.15以下のセルロースエステルを、セルロースエステル全体の10重量%以上含む場合が多い。さらに、生分解性を高めるため、平均置換度2.15以下であり、かつASTMD5209に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上分解するセルロースエステルを含んでいてもよい。この生分解性組成物は、平均重合度50〜250、平均置換度1.0〜2.15、残存する硫酸量に対するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の当量比が0.1〜1.1であるセルロースエステルを含んでいてもよい。

【0025】前記セルロースエステル組成物は成形性が高く、種々の成形品を得る上で有用である。例えば、セルロースエステル組成物は、繊維、またはこの繊維を含む混紡繊維や繊維成形品を形成する上で有用である。

【0026】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0027】セルロースエステルとしては、例えば、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネートなどの有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロースなどの混成エステルが例示される。これらのセルロースエステルは、単独又は二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、好ましくは炭素数2〜10の有機酸とのエステル、さらに好ましくは炭素数2〜4の有機酸とのエステル、特に酢酸セルロースが好ましい。

【0028】セルロースエステルの平均置換度は、成形性などを損わない限り特に制限されず、用途に応じて広い範囲、例えば、1〜2.8程度（例えば、1.5〜2.5程度）の範囲から選択できる。低置換度セルロースエステルを用いると、光分解性ととも生分解性を高めることができるので、高い効率でセルロースエステルを分解できる。

【0029】生分解性の高い低置換度セルロースエステルの平均置換度は、例えば、2.15以下、好ましくは1.0〜2.15、さらに好ましくは1.1〜2.0程度である。置換度が1.0未満である成形品の耐水性が低下し、2.15を超えるその他の成分との相溶性、溶融流動性のみならず、生分解性が著しく低下する。

【0030】なお、セルロースエステルの置換度DSは、酢酸セルロースを例にとって説明すると、結合酢酸%（酢化度）をX、 $Y = X/100$ とすると、下記式により算出できる。

7

置換度 $DS = (162 \times Y) / (60 - 4 \times Y)$
 セルロースエステルの平均重合度は、例えば、50～250、好ましくは100～200程度である。平均重合度が50未満であると成形性の機械的特性が低下し、250を越えると流動性及び成形性のみならず、生分解性が低下する。

【0032】セルロースエステルの平均重合度 (DP) は、オストワルド粘度計を用いて測定できる。例えば、セルロースエステルの溶媒溶液と、溶媒とについて、それぞれ粘度計からの落下時間を25℃で測定し、下記式により平均重合度を計算できる。

【0033】 $\eta_{rel} = t / t_0$
 $\ln \eta_{rel} = 2.3026 \times \log \eta_{rel}$
 $[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$
 $DP = [\eta] / 9 \times 10^{-4}$
 式中、tはセルロースエステル溶液の落下時間(秒)、
 t₀は溶媒の落下時間(秒)を示し、Cは溶液中のセルロースエステルの濃度(g/L)を示す。

【0034】上記の方法において、溶媒としてアセトンを用いる場合が多く、溶液中のセルロースエステルの濃度は、通常、約0.2%(w/v)である。

【0035】生分解性の高い低置換度セルロースエステルには、例えば、ASTM (American Society for Testing and Materials) D5209に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上、好ましくは65重量%以上(例えば、65～100%)分解するセルロースエステルが含まれる。生分解性の測定に際しては、活性汚泥として、都市下水処理場の活性汚泥が使用できる。なお、セルロースエステルの分解率は、二酸化炭素の発生量を分解された炭素数に換算し、分解前の総炭素数に対する割合から算出することができる。

【0036】セルロースエステル、特に低置換度セルロースエステル中に残存する硫酸量とアルカリ金属又はアルカリ土類金属との当量比は、低置換度セルロースエステルの生分解性に大きな影響を及ぼす。生分解性に優れた低置換度セルロースエステルには、例えば、残存する硫酸量に対するアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の当量比0.1～1.1、好ましくは0.5～1.1程度のセルロースエステルが含まれる。アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の当量比が0.1未満であると耐熱性が小さく、1.1を越えると、セルロースエステルの生分解性が低下する。

【0037】なお、前記硫酸は、セルロースエステルを製造する際に触媒として使用する硫酸に由来する。硫酸は、遊離の硫酸のみならず、硫酸塩、スルホアセートや硫酸エステルとして残存し遊離していてもよい。セルロースエステル中に残存する総硫酸量は、 SO_4^{2-} 換算で、通常、 $1.8 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ 重量%

8

【0038】アルカリ金属やアルカリ土類金属は、触媒である硫酸の中和剤として添加されると共に、酢酸セルロースなどのセルロースエステルの耐熱安定性を高めるための処理のために添加される。これらの添加方法としては、反応終了後の液に添加してもよく、得られた酢酸セルロースなどのセルロースエステルに直接添加してもよい。

【0039】前記アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどが含まれ、アルカリ土類金属には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが含まれる。

【0040】本発明のセルロースエステル組成物は、生分解性をさらに改良するため、平均置換度が2.15以下、平均重合度50～250、および残存する硫酸量に対するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の当量比0.1～1.1であるセルロースエステルを含んでいてもよい。

【0041】本発明のセルロースエステル組成物は、単一の平均置換度を有するセルロースエステル単独で構成されていてもよく、置換度の異なる複数のセルロースエステルを含んでいてもよい。

【0042】置換度が異なる複数のセルロースエステルで構成された組成物の生分解性を改善する場合には、低置換度セルロースエステルと他のセルロースエステル

(以下、特に言及しない限り、単に高置換度セルロースエステルという)とを含む場合が多い。前記高置換度セルロースエステルの置換度は、低置換度セルロースエステルの置換度と異なっていればよく、置換基は低置換度セルロースエステルの置換基と同一であってもよく異なっている。高置換度セルロースエステルには、生分解性に劣る高置換度セルロースエステル(例えば、置換度2.2以上、さらに好ましくは2.4以上のセルロースエステル)が含まれる。また、好ましい高置換度セルロースエステルは、低置換度セルロースエステルと同一又は類似の置換基、特に同一の置換基を有する場合が多い。前記同一又は類似の置換基は、低置換度セルロースエステルが酢酸セルロースである場合、炭素数1～4程度の炭素数を有する有機酸エステル残基が含まれる。

【0043】置換度が異なる複数のセルロースエステルを含む組成物の特色は、低置換度セルロースエステルの含有量が少量であっても、セルロースエステルの光分解性および生分解性を高めることができる点にある。低置換度セルロースエステルの含有量は、セルロースエステル全体の10重量%以上、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは10～75重量%(例えば10～50重量%)程度である。低置換度セルロースエステルの含有量が10重量%以上であれば、光分解性および生分解性に劣る高置換度セルロースエステルの分解性を飛

換度セルロースエステルを10重量%以上含むセルロースエステル組成物は、ASTM D5209に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に20重量%以上、好ましくは25重量%以上分解する。なお、低置換度セルロースエステルの含有量が増加するにつれて、セルロースエステル組成物の短時間内に光分解又は生分解できる。このような組成物の光分解は、光照射により活性化された酸化チタンによるセルロースエステルの酸化に起因するものと思われる。また、生分解の機構は、明確ではないが、低置換度セルロースエステルを少量含有させることにより、本来高置換度セルロースエステルに対して分解性を有しない微生物が馴化され、その結果、高置換度セルロースエステルをも分解するものと推測される。

【0044】なお、セルロースエステルは、置換度の大小に拘らず、慣用的方法で製造することができる。また、セルロースエステルの置換度は、セルロースと有機酸又は酸無水物との反応に際して、一般の反応で置換度を調整してもよく、置換度の高いセルロースエステル（例えば、3置換体）を一且製造した後、加水分解して置換度を調整してもよい。

【0045】本発明の特色は特定のアナターゼ型酸化チタンにより光分解性を高める点にある。二酸化チタンの結晶構造は、ルチル型とアナターゼ型に大別できるが、ルチル型酸化チタンに比べてアナターゼ型酸化チタンは、紫外線などの光線による活性度が非常に高い。そのため、光分解性を高めるためには、アナターゼ型二酸化チタンを用いるのが好ましい。

【0046】二酸化チタンの比表面積および粒子径も光酸化性に大きく影響する。すなわち、二酸化チタンの粒子径が小さく、比表面積が大きくなるにつれて、単位重量当たり、紫外線などの光線による二酸化チタンの活性化度を高めることができる。そのため、粒子径が小さく、比表面積の大きな酸化チタンを用いると、少量の添加でセルロースエステルの光分解性を高めることができる。

【0047】（1）二酸化チタンの比表面積は、例えば、BET法による比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度）、さらに好ましくは $60\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、 $60\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ ）程度であり、 $50\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である場合が多い。

【0048】（2）二酸化チタンの一次粒子の平均粒子径は、例えば、 $0.001\sim 0.07\text{ }\mu\text{m}$ （例えば、 $0.002\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ ）、好ましくは $0.003\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、 $0.005\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度である場合が多い。

【0049】二酸化チタンは、前記（1）比表面積及び（2）平均粒子径のいずれか一方の特性を有していれば

積及び（2）平均粒子径の双方の特性を有する酸化チタンが含まれる。このような二酸化チタンは、（3）比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.001\sim 0.07\text{ }\mu\text{m}$ （例えば、 $0.002\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ ）、好ましくは比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上および一次粒子径 $0.003\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは比表面積 $60\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ および一次粒子径 $0.01\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度である場合が多い。

【0050】酸化チタンは光分解性および分散性を高めるため、有機物及び/又は無機物により表面処理されているのが好ましい。好ましい処理剤の成分には、リン化合物、多価アルコールおよびアミノ酸から選択された少なくとも1つの成分が含まれる。特にリン化合物と、多価アルコールおよびアミノ酸から選択された少なくとも1つの成分とを組合せて表面処理した二酸化チタンが好ましい。

【0051】このような表面処理剤で表面処理された酸化チタンは、分散性が高く、単位重量当たりの利用可能な表面積が増加し、光分解性を高めることができる。そのため、前記成分で表面処理された酸化チタンは、酸化チタンの活性を有効に利用でき、前記の酸化チタンと異なり、前記比表面積及び/又は一次粒子の平均粒子径を有していなくてもよい。例えば、表面処理された酸化チタンのBET法による比表面積は $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、一次粒子の平均粒子径は $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 未満又は $0.07\text{ }\mu\text{m}$ を越える粒径（例えば、 $0.08\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）であってもよい。しかし、粒子径が小さな酸化チタン及び/又は比表面積の大きな酸化チタンを表面処理すると、光分解性をさらに高めることができる。前記成分で表面処理される好ましい酸化チタンには、前記の比表面積及び/又は一次粒子の平均粒子径を有する酸化チタンが含まれる。

【0052】リン化合物には、例えば、三酸化リン、五酸化リンなどの酸化リン；次亜リン酸、亜リン酸、次リン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、三リン酸、メタリン酸、ポリリン酸などのリン酸又はその塩；ホスホニウム塩；ホスフィン類、例えば、メチルホスフィン、エチルホスフィン、ブチルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジオクチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのアルキルホスフィン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのアリールホスフィンなど；リン酸エステルなどが含まれる。好ましいリン化合物には、親水性又は水溶性リン化合物、例えば、五酸化リンなどの酸化リン、リン酸又はその塩が含まれる。リン酸塩には、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが含まれる。これらのリン化合物は単独又は二種以上混合

【0053】多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコールなどのアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの糖類を含む多価アルコール；エチレングリコールモノメチルエステル、エチレングリコールモノブチルエステル、ジエチレングリコールモノメチルエステル、ジエチレングリコールモノブチルエステル、プロピレングリコールモノメチルエステル、プロピレングリコールモノブチルエステルなどのグリコールの脂肪酸エステルなどが含まれる。好ましい多価アルコールには、例えば、プロピレングリコールなどの親水性又は水溶性グリコールが含まれる。これらの多価アルコールは一種又は二種以上混合して使用できる。

【0054】アミノ酸には、例えば、グリシン、アラニン、バリン、イソロイシン、ロイシンなどのアルキル基を有するアミノ酸、セリン、トレオニン、チロシンなどのヒドロキシル基を有するアミノ酸、プロリンなどの隣接する窒素原子とともにシクロ環を形成するアミノ酸、アスパラギン酸、グルタミン酸などの2つのカルボキシル基を有するアミノ酸、リジン、アルギニンなど2つのアミノ基を有するアミノ酸、アスパラギン、グルタミン酸などのアミド基を有するアミノ酸、システイン、メチオニンなどのメルカプト基又はアルキルチオ基を有するアミノ酸、トリプトファン、フェニルアラニン、ヒスチジンなどの芳香族又は複素環を有するアミノ酸などが含まれる。これらのアミノ酸は、D-、L-又はDL-体のいずれであってもよく、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などの塩として使用してもよい。好ましいアミノ酸には、アミノ酸を構成するアミノ基およびカルボキシル基以外に、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基などの親水性基を有するアミノ酸又はその塩が含まれる。アミノ酸又はその塩は、単独又は二種以上混合して使用できる。

【0055】前記表面処理剤のうち、人体に対して安全性の高い化合物、例えば、食品添加物として認定されている化合物を用いる場合が多い。このような化合物には、例えば、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウムなどのリン酸とその塩、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリシン、トレオニンなどのアミノ酸類などが含まれる。

【0056】前記表面処理剤の成分は単独で用いてもよ

表面処理剤は、リン酸又はその塩などのリン化合物と、多価アルコール及びアミノ酸又はその塩のうち少なくとも1つの成分との組合せが含まれ、特に前記リン化合物で処理した後、多価アルコール及びアミノ酸又はその塩のうち少なくとも1つの成分で処理した酸化チタン、特に親水化処理された酸化チタンが好ましい。

【0057】酸化チタンの表面処理に際しては、界面活性剤（例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤など）や金属石鹸などを用いてもよい。

【0058】前記酸化チタンの表面処理は、慣用の方法、例えば、前記成分を含む溶液への酸化チタンの浸漬、酸化チタンへの噴霧などにより行なうことができる。前記成分の総処理量は、酸化チタンの分散性、活性などを損わない範囲で選択でき、例えば、酸化チタン100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部程度であり、0.5~3重量部程度である場合が多い。なお、リン化合物の処理量は、酸化チタン100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部程度である場合が多い。

【0059】酸化チタンは、光照射による活性およびセルロースエステルの分解効率を高めるため、金属触媒を担持してもよい。遷移金属には、Zrなどの周期表3A族金属、Vなどの周期表4A族金属、Cr、Moなどの周期表5A族金属、Mnなどの周期表6A族金属、Fe、Ruなどの周期表8族金属、Co、Rhなどの周期表9族金属、Ni、Pd、Ptなどの周期表10族金属、Cu、Ag、Auなどの周期表1B族金属などが例示される。これらの金属のうち周期表10族および周期表1B族の貴金属、例えば、Pd、Pt、Auなどが好ましい。これらの金属は、塩化物などのハロゲン化合物、酸化物、錯体などとして担持させてもよい。

【0060】酸化チタン100重量部に対する前記金属又はその化合物の担持量は、金属換算で、例えば、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部程度である。

【0061】セルロースエステル組成物において、酸化チタンの含有量は、光分解性および成形性を損わない範囲で選択でき、例えば、セルロースエステル100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.25~5重量部程度であり、0.5~3重量部程度である場合が多い。酸化チタンの含有量が0.01重量部未満では、光分解性がさほど向上せず、20重量部を超えると、成形性が損われ易いとともに、成成品によっては、二酸化チタンによる隠蔽性が高くなり、紫外線の透過性が低下する場合がある。

【0062】前記二酸化チタンは、慣用の方法でセルロースエステルに分散できる。例えば、セルロースエス

法、セルロースエステル有機溶媒溶液（例えば、アセトン溶液）に酸化チタンを分散する方法などが例示できる。酸化チタンの分散に際しては、種々の混合分散機、例えば、押出し機、ニーダーなどの溶融混合機、ボールミル、サンドミル、超音波分散機などの分散機などが利用される。なお、前記セルロースエステルの有機溶媒溶液に酸化チタンを分散する場合、粒子径が小さな酸化チタンの水分散体をセルロースエステルの有機溶媒溶液に添加すると、酸化チタンを均一に分散させることが困難となる。しかし、前記のような表面処理を施した酸化チタンを用いると、酸化チタンを容易に分散でき、分散安定性を高めることができる。

【0063】なお、本発明のセルロースエステル組成物は、前記特定のアナターゼ型酸化チタンを含んでいればよく、前記以外のアナターゼ型酸化チタン（例えば、比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、一次粒子径 $0.001 \mu\text{m}$ 未満又は $0.05 \mu\text{m}$ を超える未処理の酸化チタンなど）、ルチル型酸化チタンを含んでもよい。

【0064】本発明の組成物は、前記セルロースエステルおよび酸化チタンを含んでいればよいが、成形成性や生分解性をさらに高めるため、さらに、可塑剤、脂肪族ポリエステル及び生分解促進剤からなる群から選択された少なくとも1つの成分を含んでもよい。

【0065】前記成分を含む本発明の組成物は、次のような態様に区分できる。

【0066】（1）前記セルロースエステル、酸化チタンおよび可塑剤を含む組成物

（2）前記セルロースエステル、酸化チタンおよび脂肪族ポリエステルを含む組成物

（3）前記セルロースエステル、酸化チタン、可塑剤および脂肪族ポリエステルを含む組成物

（4）前記セルロースエステル、酸化チタンおよび生分解促進剤を含む組成物

（5）前記セルロースエステルと、酸化チタンと、可塑剤及び／又は脂肪族ポリエステルと、生分解促進剤とを含む組成物。

【0067】セルロースエステルを含む組成物は、成形成性をさらに高めるため、前記（1）～（3）及び（5）の態様で使用される場合が多く、成形成性および生分解性をさらに高めるため、前記（2）～（5）の態様で使用される場合が多い。

【0068】前記可塑剤としては、セルロースエステルの可塑化に使用される種々の可塑剤、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、エチルフタルイルエチルグリコレート、ブチルフタルイルブチルグリコレートなどフタル酸エステル、テトラオクチルピロメリデート、トリオクチルトリメリデートなどの芳香族多価カルボン酸エス

テルセバケート、ジオクチルセバケート、ジエチルアゼレート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレートなどの脂肪族多価カルボン酸エステル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコールの低級脂肪酸エステル（例えば、グリセリントリアセート（トリアセチン）、ジグリセリントリアセート（トリセチン））、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステルなどが挙げられる。これらの可塑剤は一種又は二種以上使用できる。

【0069】脂肪族ポリエステルには、二塩基酸とグリコールとのポリエステル、ポリカプロラクトンなどのポリエステルなどが含まれる。

【0070】前記二塩基酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸などの炭素数2～14程度のジカルボン酸が挙げられる。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどの炭素数2～12程度のグリコールが挙げられる。二塩基酸とグリコールはそれぞれ一種又は二種以上使用することができる。

【0071】脂肪族又は環状ポリエステルは、二塩基酸とグリコールとを反応させることにより得られる。反応に際しては、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、 n -オクタノールなどの一価アルコールを分子量調整剤として使用してもよい。また、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールや他の多価カルボン酸の一部併用してもよい。

【0072】ポリカプロラクトンには、ポリカプロラクトン（例えば、分子量 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 程度のポリカプロラクトン）、カプロラクトンジオール（例えば、分子量 $530 \sim 4000$ 程度のカプロラクトンジオール）、カプロラクトントリオール（例えば、分子量 $300 \sim 2000$ 程度のカプロラクトントリオール）などが含まれる。

【0073】前記脂肪族ポリエステルの分子量は、光線照射や微生物の作用などによる分解性を高めるため、 $200 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $300 \sim 10 \times 10^4$ 、更に好ましくは $300 \sim 1 \times 10^4$ 程度である。

【0074】なお、前記可塑剤と脂肪族ポリエステルとは併用してもよく、前記セルロースエステルの光分解性や生分解性によっては、使用しなくてもよい。

テルを生分解できるため、成形品であっても、前記酸化チタンによる光分解性と相まってセルロースエステル

の分解性を高めることができる。
【0076】生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数 2～6 程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸などの炭素数 2～6 程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と、炭素数 1～4 程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数 2～6 程度の有機酸が含まれる。これらの生分解促進剤も一種又は二種以上使用できる。

【0077】また、生分解促進剤には、生分解酵素、例えば、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼなどの加水分解酵素も含まれる。生分解酵素は、例えば、水溶性高分子などの担体に担持又は封入したり水溶性高分子でマイクロカプセル化し、前記セルロースエステル組成物やその成形品に含有させてもよく、成形品に付着させてもよい。

【0078】なお、生分解性の高いセルロースエステルを用いる場合、生分解促進剤は必ずしも必要ではない。

【0079】前記各成分は、適当に組合せることができると共に、適当な割合で使用できる。組成物は、通常、セルロースエステル 100 重量部に対して、可塑剤及び／又は脂肪族ポリエステル 0～100 重量部（好ましくは 5～100 重量部、さらに好ましくは 25～75 重量部程度）、生分解促進剤 0～5 重量部（好ましくは 0.005～5 重量部、さらに好ましくは 0.007～3 重量部程度）を含む。可塑剤及び／又は脂肪族ポリエステルの添加量が 100 重量部を越えると、耐熱性などが低下し易く、生分解促進剤の添加量が 5 重量部を越えると、結糸性などの成形性が低下し易い。

【0080】なお、本発明の組成物は、必要に応じて、前記酸化チタンに加えて、他の光分解促進剤を含んでもよい。光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類；ベンゾインアルキルエーテル類；ペンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ペンゾフェノンなどのペンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α 、 α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノリン；チオキサントニン類；フクロシアニンなどの光助起剤、エチレンー酸エステル炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤、N、N-ジアルキルジチオカーバメートなどが例示される。これらの光分解促進剤は、一種又は二種以上使用できる。

【0081】本発明の組成物は、さらに必要に応じて、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤などの老化防止剤、充填剤、帯電防止剤、着色剤などを含んでもよい。

する上で有用である。成形品は、押し出し成形、ブロー成形、発泡成形、射出成形、キャスト法、紡糸法などの種々の成形法により製造できる。また、成形品は、切削加工などが施されてもよい。

【0083】成形品としては、セルロースエステルが利用される種々の成形品、例えば、クレープが付けられていてもよいフィルム、シート、容器、苗木用鉢、ネット状製品、袋状製品、繊維、繊維成形品などが例示される。好ましい成形品には、外部環境との接触面積が大きく、分解性を高める上で有用な、フィルム、繊維、繊維成形品が含まれる。繊維成形品の形態は特に制限されない。繊維成形品としては、例えば、織布、不織布、抄紙などによる紙やシート、紐、メッシュ状編成体、中空糸、トウ、紙巻タバコ用フィルターなどが例示される。好ましい繊維成形品には、繊維、混紡繊維又はそれらの繊維束で構成された不織布、紙やシート、トウ、タバコフィルター（フィルターチップ）などが含まれる。

【0084】繊維や繊維成形品は、単一の平均置換度を有するセルロースエステルの繊維のみならず、平均置換度の異なる複数のセルロースエステル（例えば、前記低置換度セルロースエステルの繊維と、高置換度セルロースエステルの繊維とを含む置換度の異なる複数のセルロースエステル）の混紡繊維で構成されていてもよい。光分解性および生分解性を高める場合、混紡繊維中の低置換度セルロースエステル繊維の含有量は、例えば、セルロースエステル繊維全体の 10 重量%以上、好ましくは 10～90 重量%、さらに好ましくは 10～50 重量%程度である。低置換度セルロースエステル繊維の含有量が 10 重量%以上であれば、分解性に劣るセルロースエステル繊維の分解性を飛躍的に向上できる。なお、低置換度セルロースエステル繊維の含有量が増加するにつれて、自然環境下で繊維成形品を短時間で分解できる。

【0085】低置換度セルロースエステルの繊維を含む前記繊維成形品は、ASTM D5209 に準ずる試験方法において、4 週間後に 20 重量%以上、好ましくは 25 重量%以上分解する。

【0086】前記セルロースエステルの繊維は慣用の紡糸法により製造できる。例えば、セルロースエステルおよび酸化チタンを、必要に応じて前記成分とともに、有機溶媒中で混合分散し、湿式又は乾式で紡糸する方法、セルロースエステルに可塑剤を添加して溶融状態で紡糸する方法などにより、セルロースエステルの繊維を製造できる。その際、低置換度セルロースエステルと高置換度セルロースエステルとを別々に紡糸した後、混紡してもよく、低置換度セルロースエステルと高置換度セルロースエステルとを共通する溶媒に溶解したり、共通する溶融紡糸条件で紡糸可能である場合には、低置換度セルロースエステルと高置換度セルロースエステルとを混合して紡糸してもよい。

もよく、比表面積を大きくするため、断面異形状であつてもよい。単繊維径は、特に制限されないが、通常、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。

【0088】繊維成形品において、セルロースエステル繊維、特に少なくとも前記低置換度セルロースエステル繊維には、生分解酵素を付着又は含有させてもよい。高置換度セルロースエステル繊維にも、生分解酵素を付着又は含有させてもよい。

【0089】生分解酵素には、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼなどの前記例示の加水分解酵素が含まれる。生分解酵素は、例えば、水溶性高分子に担持又は封入したり水溶性高分子でマイクロカプセル化し、得られた生分解酵素を含む組成物を、紡糸原液に添加し、前記セルロースエステルの繊維に含有させてもよく、紡糸した繊維、繊維集合体、繊維束や繊維成形品に、噴霧、浸漬などの方法により付着させてもよい。このようにして生分解性酵素を付着又は含有させた繊維成形品を、水などに接触させることにより、水溶性高分子の溶解やマイクロカプセルの破壊に伴って、生分解酵素を刺激して活性化させ、セルロースエステルの分解を促進できる。

【0090】さらに、好ましい繊維成形品には、水溶性接着剤で結合した湿紡していてもよい繊維、例えば、不織布、抄紙などによる紙やシートなどの繊維成形品、特にタバコフィルターなどの繊維束が含まれる。水溶性接着剤を用いると、水との接触により、形態が繊維に崩壊するの、生分解性がさらに向上する。

【0091】水溶性接着剤としては、例えば、澱粉、変性澱粉、可溶性澱粉、デキストラン、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、蛋白質（例えば、カゼイン、ゼラチンなど）などの天然物系接着剤；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性アクリル樹脂などの合成樹脂接着剤などが例示される。これらの接着剤は一種又は二種以上使用できる。

【0092】前記タバコフィルターにおいては、通常、繊維束を円筒状に巻き取るための巻取紙と、この巻取紙を接着するための巻取用糊、糊ロール、ラップ糊、口元のチップペーパーと、このペーパーを接着するためのチップ糊が使用されている。前記糊としても前記水溶性接着剤を用いるのが好ましい。すなわち、好ましいタバコフィルターにおいては、繊維束は筒状の巻取紙内に收容され、この巻取紙の端部には筒状のチップペーパーが形成されていると共に、前記巻取紙およびチップペーパーの糊付け部は水溶性接着剤により接合し、筒状に形成されている。また、巻取紙及びチップペーパーは、水との接触により繊維状に崩壊する紙で形成されているのが好ましい。

スエステルおよび酸化チタンを含むので、光分解性に優れており、低置換度セルロースエステルを用いると、生分解性をも高めることができる。また、生分解促進剤を含む組成物および成形品は、さらに生分解性に優れ、可塑剤や脂肪族ポリエステルを含む組成物および成形品は、成形性および生分解性に優れている。そのため、成形品を屋外などに廃棄したとしても、速かに分解でき、環境汚染の虞が少ない。

【0094】成形品の分解は、光線が作用する屋外の種々の外部環境、例えば、温度 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 程度の室温、相対湿度 $30 \sim 90\%$ 程度で行なうことができる。成形品を分解するための光線は、紫外線を含む光線、例えば、太陽光、キセノン光源などである場合が多く、紫外線などの活性光線が有用である。また、成形品の分解を促進するためには、セルロースや有機酸などのセルロースエステルの構成成分に対して馴化した微生物を含む土壌や水中などの環境下、成形品を晒すのが有用である。上記微生物を含む活性汚泥を用いると、自然環境下での成形品の分解性を高めることができる。

【0095】

【発明の効果】本発明のセルロースエステル組成物、繊維成形品などの成形品は、特定の酸化チタンを含むので、光分解性が高く、光線が作用する自然環境下での分解性に優れている。また、低置換度セルロースエステルを含む場合には、光分解性に加えて、微生物などの作用による生分解性も高い。そのため、成形品を屋外などに廃棄したとしても、速かに分解でき、環境汚染の虞が少ない。また、酸化チタンの粒子径が小さくても分散安定性および紡糸性が高く、光分解性の高い繊維および繊維成形品を効率よく製造できる。さらに、本発明の組成物は、通常の可塑剤が使用できると共に、成形性および光分解性に優れている。

【0096】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0097】なお、実施例および比較例において、光照射によるエタノール減少率は、酸化チタン 15mg 、エタノール 100ppm および水 40ml の反応系で、酸素存在下、キセノンランプ（ 1kW ）を 25cm の距離から 30 分間照射し、紫外線照射によるエタノールの減量を、反応系中の残存エタノール量を測定することにより算出した。

【0098】また、酢酸セルロースに含まれる総硫酸量は、粉末の酢酸セルロースを 1300°C の電熱炉で焼き、発生する亜硫酸ガスを 10% 過酸化水素水溶液にトラップし、所定の水酸化ナトリウム水溶液で滴定して求めた。なお、得られた値は SO_4^{2-} に換算した量であ

【0099】実施例1

セルロース100重量部、硫酸15重量部、無水酢酸280重量部および溶媒380重量部を用いて、35℃で3時間エステル化し、酢酸カルシウムを添加して中和した。得られた酢酸セルロース100重量部を5時間加水分解し、置換度2.14、残存硫酸量1.17×10⁻⁴重量% (0.031モル%)、残存硫酸量に対するカルシウムのモル比1.0、重合度185の酢酸セルロースを得た。

【0100】この置換度2.14の酢酸セルロース100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.03μm、比表面積75m²/g、五酸化燐2重量%とDL-トリレオニン0.5重量%で表面処理、エタノール減少率61%) 1.5重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒235重量部に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5デニールのフィラメントを作製した。

【0101】また、調製したドープをテスト用低圧濾過機により、濾過圧力1.5kg/cm² (濾材:アドバンテック工業濾紙No.63 (1枚)) で濾過した。そして、濾過による酸化チタンの損失率を測定したところ、2.72重量%と少なく、分散性は良好であった。

【0102】実施例2

実施例1で得られた置換度2.14の酢酸セルロース100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.03μm、比表面積75m²/g、五酸化燐2重量%とDL-トリレオニン0.5重量%で表面処理、エタノール減少率61%) 1.0重量部およびアナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.3μm、比表面積9m²/g) 0.1重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒235重量部に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5デニールのフィラメントを作製した。

【0103】実施例3

実施例1で得られた置換度2.14の酢酸セルロース100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.03μm、比表面積75m²/g、五酸化燐2重量%とDL-トリレオニン0.5重量%で表面処理、エタノール減少率61%) 0.5重量部及びアナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.3μm、比表面積9m²/g、未処理、エタノール減少率28%) 0.2重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒235重量部に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5デニールのフィラメントを作製した。

【0104】比較例1

アナターゼ型酸化チタンを添加することなく、実施例1と同様にして、5デニールのフィラメントを作製した。

【0105】比較例2

実施例1で得られた置換度2.14の酢酸セルロース100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径0.3μm、比表面積9m²/g、未処理、エタノール減少率28%) 0.5重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒235重量部に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。実施例1と同様にしてドープの濾過性を評価したところ、酸化チタンの損失率は2.68重量%であった。このドープを用いて乾式紡糸し、5デニールのフィラメントを作製した。

【0106】そして、実施例1〜3、比較例1および2で得られたフィラメントを、JIS L-113に準拠して、フェードメーターによる耐候性試験に共し、引っ張り強度及び伸び度を測定した。また、照射前のフィラメントの引っ張り強度及び伸び度を100とし、照射時間に伴う強度及び伸び度を保持率として、光分解性を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0107】

【表1】

		照射時間 (hr)				
		0	25	50	75	100
実施例1	引張強度(g/d)	1.170	0.513	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	27			
	引張伸度(g/d)	30.74	3.95	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	13			
実施例2	引張強度(g/d)	1.230	0.515	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	42			
	引張伸度(g/d)	19.63	4.94	崩壊	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	25			
実施例3	引張強度(g/d)	1.206	0.526	0.441	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	44	37		
	引張伸度(g/d)	24.07	7.65	5.16	崩壊	崩壊
	保持率(%)	100	32	21		
比較例1	引張強度(g/d)	1.378	1.361	1.339	1.304	1.128
	保持率(%)	100	99	97	95	88
	引張伸度(g/d)	34.81	30.12	29.26	28.19	25.68
	保持率(%)	100	87	84	81	74
比較例2	引張強度(g/d)	1.257	0.766	0.723	0.645	崩壊
	保持率(%)	100	61	58	51	
	引張伸度(g/d)	31.73	13.95	9.62	7.65	崩壊
	保持率(%)	100	44	36	24	

表1から明らかなように、実施例1～3で得られたフィルムは、照射による強度及び伸度の低下が大きく、比較例1及び2、すなわち、アナターゼ型酸化チタン無添加や粒子径の大きなアナターゼ型酸化チタンを添加した場合よりも著しく光分解性が高い。

【0108】実施例4～6、比較例3および4

実施例1～3、比較例1及び2のドープを用い、キャスティングにより25 μ mの厚みのフィルムを製作した。得られたフィルムにサンシャイン・ウェザオメーター(アトラスCXXウェザオメーター)を用いて光線を照射し、48時間後、96時間後、144時間後のフィルムの引張強度を測定し(島津オートグラフAG-1000B)、引張強度の保持率(%)を算出した。結果を表2に示す。

【0109】実施例7

実施例1で得られた置換度2.14の酢酸セルロース1

子径0.03 μ m、比表面積75m²/g、五酸化燐2重量%とDL-トレオニン0.5重量%で表面処理、エタノール減少率61%)0.5重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5(重量%)の混合溶媒235重量部に均一に混合分散させ、紡糸ドープを調製し、実施例4～6と同様にして、引張強度の保持率(%)を算出した。結果を表2に示す。

【0110】実施例8

実施例1で得られた置換度2.14の酢酸セルロース100重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン(平均粒子径0.016 μ m、比表面積92m²/g、五酸化燐2.3重量%とDL-トレオニン0.7重量%で表面処理、エタノール減少率66%)1.0重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5(重量%)の混合溶媒235重量部に均一に混合分散させ、紡糸ドープを調製

を作製し、実施例 4~6 と同様にして、引張強度の保持率(%)を算出した。結果を表 2 に示す。

【0111】

【表 2】

表 2

	引張強度の保持率 (%)			
	0	48時間	96時間	144時間
実施例 4	100	28	6	測定不可
実施例 5	100	31	10	測定不可
実施例 6	100	36	15	5
実施例 7	100	40	17	8
実施例 8	100	32	12	測定不可
比較例 3	100	100	100	95
比較例 4	100	100	70	45

実施例 9

実施例 1 で得られた置換度 2.14 の酢酸セルロース 100 重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径 0.03μ 、比表面積 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、五酸化磷 2 重量%と DL-トレオニン 0.5 重量%で表面処理、エタノール減少率 61%) 0.5 重量部およびルチル型酸化チタン (Kemira 社製、Unitane OR-450、平均粒子径 0.2μ 、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、未処理) 0.2 重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒 235 重量部に均一に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5 デニールのフィラメントを作製した。

【0112】実施例 10

実施例 1 で得られた置換度 2.14 の酢酸セルロース 100 重量部に対して、アナターゼ型酸化チタン (平均粒子径 0.03μ 、比表面積 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、五酸化磷 2 重量%と DL-トレオニン 0.5 重量%で表面処理、エタノール減少率 61%) 0.2 重量部およびルチル型酸化チタン (Kemira 社製、Unitane OR-450、平均粒子径 0.2μ 、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、未処理、エタノール減少率 3%) 0.5 重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒 235 重量部に均一に混合分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5 デニールのフィラメントを作製した。

【0113】比較例 5

実施例 1 で得られた置換度 2.14 の酢酸セルロース 100 重量部に対して、ルチル型酸化チタン (Kemira 社製、Unitane OR-450、平均粒子径 0.2μ 、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、未処理、エタノール減少率 3%) 0.5 重量部を添加し、アセトン/水=96.5/3.5 (重量%)の混合溶媒 235 重量部に混合、均一分散させ、紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5 デニールのフィラメントを作製した。

【0114】比較例 6

置換度 2.14 の酢酸セルロース 100 重量部に対して、ルチル型酸化チタン 1.0 重量部を添加する以外、比較例 5 と同様にして、5 デニールのフィラメントを作製した。

【0115】実施例 9、10 および比較例 5、6 で得られたフィラメントを、実施例 1 と同様にしてフェードメーターによる耐候性試験に供するとともに、光分解性を、照射時間に伴う強度及び伸度の保持率として評価した。結果を表 3 に示す。

【0116】

【表 3】

10

20

30

		照射時間 (hr)				
		0	25	50	75	100
実施例 9	引張強度(g/d)	1.17	0.62	0.51	0.37	磨損
	保持率 (%)	100	53	44	32	磨損
	引張伸度(g/d)	20.4	5.9	5.3	3.2	磨損
	保持率 (%)	100	29	26	16	磨損
実施例 10	引張強度(g/d)	1.24	0.96	0.92	0.88	0.84
	保持率 (%)	100	77	74	71	68
	引張伸度(g/d)	31.9	21.7	20.4	18.0	13.6
	保持率 (%)	100	68	64	56	43
比較例 5	引張強度(g/d)	1.35	1.23	1.18	1.20	1.01
	保持率 (%)	100	91	87	89	75
	引張伸度(g/d)	27.8	16.2	15.2	16.2	16.7
	保持率 (%)	100	73	72	74	64
比較例 6	引張強度(g/d)	1.14	1.09	1.09	0.89	0.95
	保持率 (%)	100	96	90	78	83
	引張伸度(g/d)	26.6	23.9	24.5	18.2	19.8
	保持率 (%)	100	90	92	68	74

表 3 から明らかなように、実施例 9 および 10 のフィラメントは、超微粒子アナターゼ型酸化チタンをルチル型酸化チタンと併用しても、照射により強度及び伸度が大きく低下し、比較例 5 および 6、すなわち、アナターゼ型酸化チタン無添加や粒子径の大きなルチル型酸化チタンを添加した場合よりも著しく光分解性が高い。

【0117】実施例 11

実施例 1 で用いた酸化チタンに代えて、アナターゼ型酸化チタン（平均粒子径 0.03μ 、比表面積 $66 \text{ m}^2/\text{g}$ 、五酸化タン 2 重量%とプロピレングリコール 0.5 重量%

* 量%で表面処理、エタノール減少率 56%）を用いる以外、実施例 1 と同様にして紡糸ドープを調製した。このドープを用いて乾式紡糸し、5 デニールのフィラメントを作製した。なお、ドープの濾過性を評価したところ、酸化チタンの損失率は、2.27 重量%と少なく分散性が良好であった。また酸化チタンの水分散性を、荷重を作用させることなく自然濾過し、濾紙上に残存する酸化チタンの量により評価したところ、残存率は 7.1 重量%であり分散性は良好であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸
C08L 67/02
D01F 2/28

識別記号
LRK

庁内整理番号
Z

FI

技術表示箇所

(72) 発明者 青江 輝雄
岡山市西幸西 1072 番地 テイカ株式会社岡山研究所内

(72) 発明者 池元 修
岡山市西幸西 1072 番地 テイカ株式会社岡山研究所内